



TITLE:

攪拌槽内の流動および反応プロセスのモデル化に関する研究(Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

澤田, 達郎

---

CITATION:

澤田, 達郎. 攪拌槽内の流動および反応プロセスのモデル化に関する研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-11-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r1511>

RIGHT:

# 攪拌槽内の流動および反応プロセス のモデル化に関する研究

澤 田 達 郎

1969年4月

# 目 次

序 論 .....	1
§ 1 既往の研究 .....	1
§ 2 本研究の重要性と意義 .....	6
§ 3 本論文の概要 .....	7
引用文献 .....	10
第1編 攪拌槽による混合の静特性および動特性 .....	16
第1章 モデルについて .....	16
§ 1.1 緒 言 .....	16
§ 1.2 混合領域を有するモデル .....	17
1.2.1 滞留時間分布 .....	25
1.2.2 ボード線図 .....	29
1.2.3 モーメント .....	30
§ 1.3 混合点を有するモデル .....	33
1.3.1 滞留時間分布 .....	36
1.3.2 ボード線図 .....	38
1.3.3 モーメント .....	38
§ 1.4 結 言 .....	40
第1章使用記号 .....	41
第1章引用文献 .....	44
第2章 混合特性 .....	45
§ 2.1 緒 言 .....	45
§ 2.2 実験装置および実験方法 .....	45
§ 2.3 混合領域 .....	50
2.3.1 混合領域の定義と測定方法 .....	50
2.3.2 結果と考察 .....	55
§ 2.4 循環流量 .....	57
2.4.1 循環流量の測定方法 .....	57
2.4.2 結果と考察 .....	66

§ 2.5 物質交換量 .....	70
2.5.1 物質交換量の測定方法 .....	70
2.5.2 結果と考察 .....	70
§ 2.6 全循環流量 .....	70
2.6.1 全循環流量の測定方法 .....	70
2.6.2 結果と考察 .....	77
§ 2.7 混合時間 .....	77
§ 2.8 結 言 .....	82
第2章使用記号 .....	84
第2章引用文献 .....	88
第3章 モデルの適用性 .....	90
§ 3.1 緒 言 .....	90
§ 3.2 連続混合操作の実験 .....	91
3.2.1 インパルス応答の実験装置および実験方法 .....	91
3.2.2 パルス応答の実験装置および実験方法 .....	93
3.2.3 結果と考察 .....	96
§ 3.3 混合領域を有するモデルの計算値と実験値の比較および検討 .....	98
3.3.1 滞留時間分布 .....	98
3.3.2 ボート線図 .....	107
3.3.3 モーメント .....	110
§ 3.4 混合点を有するモデルの計算値および実験値の比較および検討 .....	113
3.4.1 滞留時間分布 .....	117
3.4.2 ボート線図 .....	117
3.4.3 モーメント .....	124
§ 3.5 結 言 .....	124
第3章使用記号 .....	126
第3章引用文献 .....	128
2編 攪拌槽による反応プロセスの静特性および動特性 .....	129
第4章 攪拌槽による等温反応(線形反応)の静特性および動特性 .....	129
§ 4.1 緒 言 .....	129



§ 4.2	モデルの解析	130
4.2.1	ボード線図	130
4.2.2	過渡応答	137
§ 4.3	1次反応の実験	139
4.3.1	反応速度定数の決定	139
4.3.2	過渡応答の実験装置および実験方法	142
§ 4.4	線形反応に関するモデルの適用性と考察	144
§ 4.5	結 言	151
	第4章使用記号	153
	第4章引用文献	155
第5章	攪拌槽による等温反応(非線形反応)の静特性および動特性	156
§ 5.1	緒 言	156
§ 5.2	ミクロ混合に関する基礎理論式	157
5.2.1	完全分離	157
5.2.2	最大混合	162
§ 5.3	モデルの解析	166
5.3.1	完全分離	166
5.3.2	最大混合	167
§ 5.4	2次反応の実験	179
5.4.1	反応速度定数の決定	179
5.4.2	過渡応答の実験装置および実験方法	181
§ 5.5	非線形反応に関するモデルの適用性と考察	183
§ 5.6	結 言	186
	第5章使用記号	187
	第5章引用文献	189
第6章	攪拌槽による非等温反応の静特性および動特性	190
§ 6.1	緒 言	190
§ 6.2	断熱反応の静特性および動特性	190
6.2.1	モデルの解析	190
6.2.2	断熱2次反応の実験装置および実験方法	202

6.2.3 断熱2次反応に関するモデルの適用性と考察	207
§ 6.3 安定性および感度に関する考察	211
§ 6.4 最適設計に関する考察	216
§ 6.5 結 言	219
第6章使用記号	221
第6章引用文献	223
第7章 ミクロ混合が影響する場合の反応率および過渡応答の一義的な表示	224
§ 7.1 緒 言	224
§ 7.2 滞留時間分布を用いたミクロ混合モデル	224
7.2.1 ミクロ混合モデルの理論	224
7.2.2 ミクロ混合モデルの解析と適用性	234
§ 7.3 物理的現象を考慮したミクロ混合モデル	240
7.3.1 ミクロ混合モデル	240
7.3.2 ミクロ混合モデルの解析と適用性	243
§ 7.4 結 言	245
第7章使用記号	247
第7章引用文献	249
附 録 熱量法による非等温反応の物性値の測定	250
§ 1 物性値の測定方法	250
§ 2 物性値の実験方法および実験結果	253
附録使用記号	264
附録 引用文献	265
結 び	266

6.2.3 断熱2次反応に関するモデルの適用性と考察	207
§ 6.3 安定性および感度に関する考察	211
§ 6.4 最適設計に関する考察	216
§ 6.5 結 言	219
第6章使用記号	221
第6章引用文献	223
第7章 ミクロ混合が影響する場合の反応率および過渡応答の一義的な表示	224
§ 7.1 緒 言	224
§ 7.2 滞留時間分布を用いたミクロ混合モデル	224
7.2.1 ミクロ混合モデルの理論	224
7.2.2 ミクロ混合モデルの解析と適用性	234
§ 7.3 物理的現象を考慮したミクロ混合モデル	240
7.3.1 ミクロ混合モデル	240
7.3.2 ミクロ混合モデルの解析と適用性	243
§ 7.4 結 言	245
第7章使用記号	247
第7章引用文献	249
附録 熱量法による非等温反応の物性値の測定	250
§ 1 物性値の測定方法	250
§ 2 物性値の実験方法および実験結果	253
附録使用記号	264
附録 引用文献	265
結 び	266

## § 1 既往の研究

攪拌槽内の均一液相系の流動状態あるいは平均的な流れであるフローパターン、循環流量、所要動力、混合時間などについては古くから研究がなされている。槽内の流速分布あるいは循環流量などの測定方法としては、槽内にピトー管を入れ直接流速分布を求める方法<sup>56, 94, 95</sup>), トレーサを投入して検出測定する方法<sup>136, 141</sup>), 微粒子を投入して写真撮影によって求める方法<sup>97, 121, 134, 136, 144, 145, 146</sup>), 追跡粒子の循環回数を測定して求める方法<sup>112, 125, 136, 141, 147</sup>), サーミスター流速計を用いる方法<sup>101</sup>), ラジオ・アイソトープを利用する方法<sup>42, 3</sup>), その他<sup>119</sup>)などがあり、レイノルズ数に対して吐出流量、循環流量、所要動力、混合時間の関係が流動状態とともに報告されている<sup>4, 94, 98, 125, 136, 141, 166, 168, 170, 171, 172, 175</sup>)。井上<sup>63</sup>)は、追跡粒子を投入して循環時間から循環流の特性を実験的に検討している。また、非ニュートン流体についても見掛け粘度を用いることによって混合特性がニュートン流体の場合とほぼ同様に表わされることが確かめられている<sup>20, 21, 43, 48, 49, 50, 84, 85, 86</sup>)。

所要動力は循環流動エネルギーと非定常の渦流エネルギーとに分けられるが、これを2つの要素に分離することができないので、大体の値として単位容積あたりの所要動力でもって攪拌強度を表わしている。実際には、攪拌条件によっては循環流動のみを表示する循環回数をも考慮して解析しなければならない場合もあるが、この場合には間接的ではあるが、攪拌性能を循環流動と渦流動の2要素に分けて考えたことになる<sup>99</sup>)。

混合時間は混合の度合を定める基準となり、これを一定に保つことはスケール・アップの相似則の基準ともなる。Kramers ら<sup>71</sup>), Vusse<sup>153</sup>), Fox ら<sup>46</sup>), Norwood ら<sup>101</sup>)は混合時間と攪拌条件との関係式を導いている。Beek<sup>13</sup>)は流体の乱流過程を次の3段階に分けている。

- (i) 流体全体の濃度が均一になるようにある流体に他の流体が分布すること
  - (ii) 流体の塊がもっと小さく分裂して異相間の接触面積が増大すること
  - (iii) 乱流運動によって起る混合よりもっと小さなスケールに分子拡散によって混合が起ること
- そして、(iii)の混合が化学反応に重要であると指摘している。Bigg<sup>14</sup>)は(i)における混合時間と濃度比との関係をトレーサを用いて測定している。また、混合時間に関する羽根の型、供給流量、供給口の位置などの影響について種々研究されている<sup>67, 79, 101</sup>)。Vusse<sup>153</sup>)は楕型、プロペラ、タービン羽根の攪拌効果を知るためにシュリーレン法により混合時間を測定したり、所要動力を測定して溶液の物性や攪拌条件の影響を報告している。反応速度に影響を及ぼす攪拌強度については、攪拌により不均一反応相の異相接触界面の境膜の厚さを小さくすることから Lampichler

73), Robert<sup>117)</sup> は水性ガス反応の実験を行なっているし、混合時間に関連した攪拌動力の決定に関する研究は Fosett<sup>44)</sup>, 高坂ら<sup>143)</sup> が行なっている。スケール・アップについては、Batesら<sup>12)</sup>, 中島<sup>99)</sup>, Rushton<sup>120)</sup> が研究しているが、Quiellen<sup>113)</sup> 粘度と槽容積から攪拌羽根を選定する方法について報告している。Hughes<sup>58)</sup> は化学反応に重要なミクロなスケールの混合を考え、等方性の乱流理論に基づいて最も小さな滴のスケールと分子拡散によって最も小さな渦内の濃度差をなくするのに必要な時間との関係を表わしている。その他、ミクロなスケールの混合については種々の研究がある<sup>31, 115, 118)</sup>。

次に、攪拌槽内の混合について考えてみる。層流状態の場合には槽内の低レイノルズ数の流れに乱れが生じて粘性作用や流れの勾配によるせん断作用によって減衰し、流れに直角な方向はもちろん流れの方向にも乱れの分速度をもたない整然とした流れとなり、液の分子に乱れの運動が生じても集団としては乱れの運動はない。このような層流域ではどのようなフローパターンとなるかについて研究されている<sup>33)</sup>。低レイノルズ数域では羽根の付近が最も大きなエネルギー散逸があることがわかるが、このことは Metzner<sup>85)</sup> が非ニュートニアン流体を使って攪拌槽内の攪拌消費動力の分布を求めたことからわかる。Spencer ら<sup>91, 126)</sup> は高粘性流体の循環流によって生ずるせん断作用と変形速度について解析している。高粘性流体の混合特性については永田ら<sup>93)</sup>, Gray<sup>51)</sup> の研究があり、混合作用を促進させるためには次のようなことが考えられるとしている。

- (i) 攪拌槽内全体に循環流が作用するように、槽の大きさに対して十分に大きな攪拌羽根を用いること。
- (ii) 槽内の流体にせん断作用と変形速度が生じて槽内の異成分の間の界面積を増大するように工夫すること。
- (iii) 槽内流体全体に強制的な流動現象を生ずるように考えること。

その他、非ニュートニアン流体の混合について多数の研究がある<sup>50, 75, 101)</sup>。乱流状態の場合には、乱流の内部構造が非常に複雑であって攪拌操作への乱流理論の適用は少ない。遠藤ら<sup>42)</sup> は乱流を輸送現象の立場から説明しているが、乱流は大きなうずから小さなうずまでのあらゆるうずが重ね合わされたものと考えられ、うずは1つの仮想的な個体とも考えられる<sup>55, 171)</sup>。槽内の乱流状態は一樣な流れでなく、攪拌軸を中心とする複合渦状の水平回転流と羽根からの吐出流による上下循環流と結合したもので、実際にはかなりの速度勾配のある流れである。山本ら<sup>122, 169)</sup> は乱れの強さ、乱流拡散係数、乱流動粘度、混合距離の関係について報告している。Manningら<sup>81)</sup> は槽内の水に濃厚な食塩水をトレーサとして注入し槽内の濃度分布、すなわち、槽の水平断面や垂直断面について濃度分布、羽根の付近の濃度変動の強さを種々の羽根と回転数について測定し、羽

根付近の3～4点について濃度変動のスペクトルと周波数との関係を研究した結果、羽根の付近の領域の乱流混合状態の最小スケールは $10^{-3} \sim 10^{-4}$  cmの値であることを示している。その他乱流状態における界面積の増大に関する研究、混合時間などに関する研究が非常に多数報告されている<sup>11, 13, 14, 28, 41, 68, 87, 162, 166, 168, 169, 170</sup>。以上のような攪拌槽における種々の混合特性について総括的な報告も多々ある<sup>98, 130, 152, 163, 171, 172</sup>。

攪拌槽内の混合状態を考える場合、これを流体力学的に解析するにはあまりにもその現象が複雑であるので、統計的に微小流体塊の挙動を予知することによって混合特性を定量化しようという考えがおこってきた。すなわち流体が攪拌槽内で何らかの質的变化をうける場合、流入流体が槽内に長く滞留しておればそれだけ質的变化を受ける時間は長いし、短かければ質的变化を十分にうけないうまま流出してしまうであろうと考えられる。そこで、流入流体の槽内の滞留時間分布を求めればそれは攪拌槽内の混合状態を表現する尺度となると考えられる。このような滞留時間分布に基づく混合を巨視的混合と呼び、種々の巨視的混合のモデルが提出されている。

(i) 拡散モデル：Danckwerts<sup>32</sup>)は流通系装置内で起る巨視的混合は一種の連続確率過程と考えて拡散モデルを提出した。拡散モデルに関しては非常に多数報告されている<sup>22, 29, 35, 36, 70, 72, 76, 89, 90, 106, 107, 108, 110, 111, 161, 164, 165</sup>。Bischoff<sup>18, 19</sup>)は円筒内を流れる1次元定常流について軸方向と半径方向の拡散係数を用いて種々のモデル表示を行ないTaylor<sup>148, 149, 150</sup>)やAris<sup>5</sup>)の研究をもとにモデルの対応関係を求めている。

(ii) 槽列モデル：等容積の完全混合槽を混合の起らない管路で直列に結合したモデルである<sup>66, 80, 90, 96, 103, 109, 157, 158, 165</sup>。

(iii) 逆流モデル：(ii)の槽列モデル槽の間に逆流が起る場合である<sup>42, 88, 157</sup>。

(iv) 循環流モデル：押し出し流れにフィード・バックをもったモデルである<sup>52, 102, 157</sup>。

(v) 循環流モデルの連結モデル：(iv)の循環流モデルを管路で直列に結合したモデルである<sup>65, 157, 158</sup>。

(vi) 速度分布モデル：円管内の流体の定常流動を考えると、流体は管内である速度分布をもち、流れ方向および半径方向に分子拡散あるいは乱流拡散によって混合が行なわれ、結果的には速度分布が平均流れ方向の混合作用をなすと考えたモデルである<sup>45, 149, 150, 151</sup>。

(vii) 統計的モデル：たとえば、充填層内を流れる均相流体を考えると、均相流体が1つの充填物を通過することにある特定の変形をうけ、流体が全部の系を通過する間にこの様な変形を何回かくり返すので、その結果としてある混合特性が定まると考えたモデルである<sup>64, 69</sup>。

(viii) 種々のモデルの組み合わせたモデル：Gilliland<sup>49</sup>)は押し出し流れと完全混合とを直列に組み合わせたモデル、永田<sup>36, 92</sup>)は押し出し流れと完全混合を並列に組み合わせたモデル、

Cholette ら<sup>24, 25, 27</sup>) は押し出し流れ, 完全混合以外に停滞部と吹き抜けが存在するモデル, Levenspiel<sup>77</sup>) は押し出し流れ, 完全混合, 停滞部, 短絡, 2つの並列な流れの間の流体の交換流れなどを組み合わせたモデル, Zelmer<sup>173</sup>) は容積の異なる種々の混合のモデルを直列に結合した槽列モデルなどを提出し, それぞれのモデルについて解析している。

以上のモデルはそれぞれの研究の目的に応じて提出され, 解析されているが, 井上<sup>61</sup>) が Cholette ら<sup>25, 26</sup>) のモデルについて論議しているようにこれらのモデルは攪拌槽のフローパターンに関する考慮が全くなされていないので, 実際にどの程度の価値をもつか疑問である。

最近, 攪拌槽の複雑な流動状態を考慮して混合過程を伝達関数で表示したモデルが提案されている。Marr-Johnson<sup>83</sup>) はプロペラ型の攪拌羽根をもった邪魔板付きの攪拌槽についてフローパターンを考えてブロック線図で表示し, 混合の動特性を報告している。

van de Vusse<sup>154</sup>) は槽の中心に混合作用の非常に激しい混合点 (Mixing-Point) を仮定し, その混合点を中心に3つの流線による循環流で表示している。井上<sup>61, 62, 104, 105</sup>) は乱流状態の攪拌槽内のフローパターンを考慮して槽内の混合過程の律速となる上下方向の混合に着目し, 槽内で比較的明瞭な境界をもつ上下の強制渦部, それらを取りまく上下の環状の部分の4つの領域と混合が激しい半径方向の流れが顕著な羽根巾と同程度の厚さをもつ円板状の羽根を中心とした領域とに槽内を分けて混合過程をブロック線図で表示している。谷山<sup>123, 124</sup>) は, 2段羽根の攪拌槽のフローパターンを2つの羽根から吐出された流体が槽壁に沿って上下に2等分され, 上段羽根の下降流の一部と下段羽根の上昇の一部が槽中央で合流し, 再び2等分されて羽根へ帰り合流しない流れはそれぞれ独立に羽根に吸い込まれると言うモデルを考えている。上段羽根の上昇流, 下段羽根の下降流は単に循環をくり返すのみである。そして van de Vusse と同様に羽根の近傍は非常に混合の激しい混合点を考え, ちょうど van de Vusse のモデルを2つ結合したようなモデルである。モデルを解析するのに必要な未知の因子は追跡粒子を投入して循環回数を実測して求めている<sup>125</sup>)。これらのモデルは主として高レイノルズ数の乱流状態に関するものであるが, 高松<sup>132, 134, 141</sup>) は低レイノルズ数から高レイノルズ数の広範囲にわたるモデルを提出し実験的にそのモデルの検証を行なっている。江口<sup>36, 37</sup>), 井上<sup>61</sup>) は以上のようなモデルについて解説を行っており, 高松<sup>131</sup>) はさらに広く20数個のモデルを取り上げ, モデルの混合の特性を知る滞留時間分布あるいは伝達関数について論議している。その他, 滞留時間分布あるいは伝達関数に関する表示についての研究が多い<sup>22, 23, 32, 36, 76, 78, 80, 107, 108, 110, 111, 158, 165</sup>)。

伝達関数による表示は混合の特性を知るばかりでなく, 1次反応についてはラプラス変換のパラメータを反応速度定数と置き換えることによって反応を解析することができるので便利である。Wen<sup>160</sup>) はこれらのモデルを1次反応に適用して $\delta$ -応答, ステップ応答, ランプ応答, パラボリック

ク応答、周波数応答などについて表示し、論議している。高松ら<sup>129,133,135,137,138,139</sup>)はインパルス応答の実験から滞留時間分布、パルス応答の実験からボード線図を求め、van de Vusseのモデルの未知の因子を推算し、モデルを混合と1次反応プロセスに静特性および動特性の立場から研究している。

次に、非線形反応プロセスでは滞留時間分布によって表わされる巨視的混合以外に槽内の塊同志の間でそれらを構成している分子が十分な速さで交換されてすべての塊の濃度が等しい、すなわち均一相系の場合には着目した分散粒子の合一再分裂過程で代表される物質交換に基づく微視的混合の影響をも考えなければならなくなる。微視的混合が影響する場合の両極限としては Danckwerts<sup>33</sup>)による完全分離の概念と Zwietering<sup>174</sup>)による最大混合の概念がある。微視的混合に関しては Curl<sup>30</sup>)、江口ら<sup>38,54</sup>)、原田<sup>53</sup>)、西村ら<sup>100</sup>)、Rietema<sup>116</sup>)、高松ら<sup>139,140,142</sup>)などの報告がある。その他、供給液が流入と同時に均一に混合される場合と混合されない場合について微視的混合の影響の研究<sup>82</sup>)、不完全混合の状態における分離の度合いに関する研究<sup>74</sup>)などがある。Worrellら<sup>163</sup>)は攪拌槽の回転数0~240 [r. p. m.]について滞留時間分布を実測し、それらの滞留時間分布に完全分離と最大混合の両極限の概念を適用して等温2次反応の反応率を計算し、実験値と対比させることによって回転数の大きい範囲では最大混合の値、回転数のごく零に近い場合には完全分離の値に近づくことを報告している。市川ら<sup>60</sup>)は回転数0~1020 [r. p. m.]について2次反応の過度応答に関する研究を行ないほぼ同様な結論を得ている。しかしながら、低回転数(特に、零回転の場合)の攪拌槽内の流動状態は局所的な流動以外は全て停滞状態で供給流量によって流動状態が影響される不安定な状態であるので、攪拌操作で回転数0~50 [r. p. m.]によって反応を行なわせることはあまり考えられないだろう。すなわち実際の攪拌操作はある回転数以上によって低レイノルズ数では高粘性溶液、高レイノルズ数では低粘性溶液を対象に行なわれるのが普通である。また攪拌槽内の物理的現象から得られる滞留時間分布では非線形反応プロセスを一義的に表示することはできない。Weinsteinら<sup>159</sup>)は完全分離と最大混合のモデルを直列あるいは並列に結合して非線形反応を一義的に表示するモデルを提出しているが、実験的には裏付けされていない。

攪拌反応槽の安定性、制御に関する非等温系の非定常状態に関する研究は1955年以来行なわれている。van Heerden<sup>155,156</sup>)は反応による発熱量と伝熱による除去熱量の収支により安定性を判定する方法などについて報告している。Bilousら<sup>15,16,17</sup>)は完全混合型反応槽および管型反応槽について反応を線形化近似して位相面図などによって安定性を検討している。Arisら<sup>6,7</sup>)も同様な方法で数値解析して安定性を検討している。その他、安定性、感度、制御に関する研究が多数報告されている<sup>10,39,40,47,59</sup>)。Choletteら<sup>26</sup>)、Douglas<sup>34</sup>)は管型反応槽と



完全混合型反応槽を用いて種々の反応次数に関する反応率を計算し、最も小さな容積で高反応率を得るためにはそれらをどのように組み合わせたらよいかについて論じている。その他、反応槽の最適化に関する報告は多数ある<sup>8, 9, 114, 127, 128</sup>）。しかしながら、これらの研究に用いている反応槽は押し出し流れあるいは完全混合のような理想化されたモデルであるが、実際の反応槽は不完全混合の状態である。

前述のように攪拌槽の流動状態は非常に複雑なために平均的な流れを考えたフローパターンに基づくモデルによって混合あるいは反応プロセスを表示することが必要となる。またモデルは静特性ばかりでなく動特性の立場からも実験的に検証することが望ましいのは当然である。しかしながら非線形反応プロセスの実験的検証を行なう場合、反応物質の選定や測定方法などが問題となるが、これらに関してはほとんど知られていない。攪拌槽のフローパターンに基づいて得られた実用性のあるモデルを種々の反応に適用させ、安定性、感度、制御などについて解析し、最適な設計と運転に有意義な研究が今後期待されるだろう。

## § 2 本 研 究 の 重 要 性 と 意 義

最近、化学プロセス・プラントの最適設計、最適操作を行なうためにプロセス・フローシートを複製し、それをブロック線図で表現して大型計算機によってシミュレーションを行なう研究がなされてきている。すなわち系全体の最適化を行なう場合には、まずユニットプラントの特性をモデルで表示し、それを適当に連結させ系全体の計算を行なうようになってきている。化学プロセス・プラントの1つである攪拌反応槽においても反応槽自体が最適な操作でもって経済的に運転されることが望ましく、槽内の混合プロセスをモデルによって表示し、解析することが必要となる。たとえば槽内の流動状態からフロー・モデルを考え、その混合過程を伝達関数で表示し、ある入力に対する出力を解析する研究がなされている。しかしながら、攪拌槽内の流動状態は非常に複雑であり、それらを忠実に表現しようとするればモデルが複雑になり解析が困難となるためにでき得るかぎり簡単なモデルで混合および反応プロセスを表現することが望ましい。

§ 1. 既往の研究でも論じたように攪拌槽に関するモデルは非常に多数報告されており、殊に、近年提出されているモデルは攪拌槽の中心に非常に混合作用の激しい混合点を仮定してその混合点を中心に各流れの混合過程を伝達関数で表示したブロック線図から成るものである。しかしながらそれらのモデルはそれぞれ異なった特色を有してはいるが、モデルが異なるために混合作用に最も影響を及ぼす因子が異なる場合が多いばかりでなく、モデルの解析はなされているが、実験的な検証が少ないために実際にモデルを用いて攪拌槽の設計を行なう場合どのモデルを用いてどのように

利用すればよい判断しかねる場合が多いだろう。

化学プラントの現象あるいはプロセスをモデルによって表示し、解析を行なう場合には、そのモデルによって何を表現しようとしているか、そのモデルはどの程度まで表現力を有し、そのモデルの特色は何かというモデルとしての有用性を明確にしておかなければ、モデルとしての意義および本質を見誤り、実用性の少ないモデルとなるであろう。未知数である因子の数さえ多くしておけばどんな複雑な現象をも表現できるのは当然であるが、実際にそのモデルを解析する場合に因子の数が多過ぎて解析することが複雑であり、困難であるために適当な仮定を設けて因子の数を減らして解析するならば、最初からそのようなモデルを作製する必要がないと言えるだろう。

以上の見解のもとに攪拌槽内の流動状態を低レイノルズ数域から高レイノルズ数域まで広範囲にわたって観察を行なった結果、攪拌槽の流動状態と混合過程を最も簡単かつ適確に表示し得るモデルを提出した。提出したモデルの混合および反応プロセスへの適用性と妥当性を静特性および動特性の立場から実験的に検証している。次に、非等温反応における安定性、感度の問題、反応槽の最適設計に関して考察し、最後に非線形反応におけるマイクロ混合の影響についてマイクロ混合モデルを提出して考察を行なっている。

### § 3 本論文の概要

本論文は2編、7章から成っている。第1編、第1章は攪拌槽内の流動状態を考慮して槽の中心に混合作用の非常に激しい領域を有すると考えたモデル、すなわち完全混合、押し出し流れ、死空間、固体的回転渦、短絡から成る混合領域を有するモデルを提出し、比較のために van de Vusse によって提出された槽の中心に混合作用の非常に激しい容積の無視小なる混合点を仮定したモデルとともに混合過程を伝達関数によって表示して滞留時間分布、ボード線図、モーメントなどに関して論じている。

第2章はモデルを解析するのに必要な未知の混合特性の値を回分操作によって実測し、表示している。

第3章は攪拌槽の連続操作でインパルス応答およびパルス応答の実験を行なう場合の実験装置および実験方法について述べ、パルス応答の入力と出力を検出して Hougen らの近似式<sup>57)</sup>からボード線図を作製する方法について論じている。次に、2つのモデルを滞留時間分布、ボード線図そして滞留時間分布の見掛け上の平均滞留時間を基準とした2次モーメント、3次モーメント、4次モーメントなどについて計算し、実験値と対比することによってモデルの混合に関する妥当性を検証している。ここで van de Vusse のモデルの未知の因子の値は実測することができないので、種々の値についてモデル

を解析し、実験値との対応関係から推算している。その結果、混合領域を有するモデルと混合点を有すると仮定したvan de Vusseのモデルともに実験値をかなりよく表示することがわかるが、van de Vusseのモデルは低レイノルズ数域よりも高レイノルズ数域を比較的よく表示するモデルであると考えられる。

第2編、第4章はモデルを等温の線形反応に適用している。すなわち、1次反応は伝達関数で表示したモデルのラプラス変換のパラメータを、1次反応速度定数に置きかえることによって定常状態の反応率を求めることができる。大過剰量の水あるいは粘性水溶液と無水酢酸の加水分解によって擬1次反応について過渡応答の実験を行ない、モデルの計算値と実験値を対比させることによって広範囲のレイノルズ数についてモデルの検証を行なっている。

第5章は等温の非線形反応に関する場合であってモデルを種々の反応次数について解析している。完全分離の概念にしたがった計算値と最大混合の概念にしたがった計算値とが全く一致する1次反応を中心として反応次数が大きい場合には完全分離よりも最大混合の反応率が大きくなり、1次反応よりも小さな反応次数の場合には逆に最大混合よりも完全分離の方が反応率が大きくなる。ダムケーラ数に関する完全分離と最大混合の反応率の差を種々の反応次数について考えると1次反応よりも反応次数が大きくなるにしたがってその差は大きくなり、 $1\frac{1}{2}$ 次反応、2次反応ではダムケーラ数が約20の時最も差は大きくなる。逆に1次反応よりも反応次数が小さくなるにしたがって両者の反応率の差は小さくなり、 $2\frac{2}{3}$ 次反応、 $1\frac{1}{2}$ 次反応ではダムケーラ数が、約3の時最もその差は小さくなることからわかる。完全分離と最大混合の概念のもとに計算した $1\frac{1}{2}$ 次反応と2次反応の過渡応答は立ち上がりが急激であるがその後徐々に増加する同じ傾向の曲線となる。2次反応は2枚パドル、6枚タービン羽根、6枚パドルについて実験値と対比させるためにダムケーラ数5で計算している。2次反応の実験として苛性ソーダと酢酸エチルのケン化反応を用い、反応物質をステップ状に流入させて反応槽の流出口で短時間ごとにサンプリングし、定量分析を行ない検出、測定方法にしたがって過渡応答を求め、 $NRe=20\sim 10^3$ についてモデルの計算値と実験値を対比させている。

第6章はモデルを非等温反応に適用させている。非等温反応では1次反応でもミクロ混合が影響する。断熱発熱反応として $1\frac{1}{2}$ 次反応、1次反応、2次反応について2枚パドルを例に過渡応答の解析を行なっている。また断熱発熱反応の一例としてチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の2次反応の実験を行ない、モデルと対比させている。発熱量が大きく反応速度も適当なしかも反応次数の明確な反応系はあまりない。また断熱発熱反応の過渡応答を求めるためにはサンプリングした試料を定量分析しなければならない。その時、試料の反応を一時停止させる適当な停止剤がないために定量分析するまでに反応が進行してしまう。本研究では短時間ごとにサンプリングした試料がさらに反応することを利用して一定の時間の間に反応が進行するために上昇する温度を測定し、逆にその温度上昇から試料の濃度を推算する方法を考案して測定している。2枚パドル、 $NRe=10^3$ を例

に過渡応答あるいは流出溶液の濃度と温度の位相線図からモデルの検証を行ない、さらに非等温反応における安定性、感度の問題を各レイノルズ数について考察し、最後に最適設計に関する一考察としてレイノルズ数  $NRe=50, 200, 5 \times 10^3$  と押し出し流れについて反応率とダムケーラ数との関係から最も小さな反応槽で高い反応率を得る場合について考察している。

第7章はマイクロ混合が影響する場合の反応率および過渡応答を一義的に表示するモデルについて研究している。提出したモデルは攪拌槽内の流動状態、すなわち物理的現象を考慮して作製したモデルであるから混合および線形反応プロセスを一義的に表示することができるが、マイクロ混合が影響する非線形反応の場合には物理的手法以外に化学的手法によってマイクロ混合の影響を知らなければならない。実際にはマイクロ混合が全く起らない完全分離、マイクロ混合が最大に起る最大混合の両極限についてモデルを解析し、両極限の値と実験値を対比させることによってマイクロ混合の度合を知る間接的な方法が考えられる。

非線形反応を一義的に表示するモデルに関する報告はほとんどない。Weinsteinら<sup>164)</sup>は完全分離と最大混合のモデルを直列あるいは並列に結合したモデルを提出し、解析しているが、実験的な裏付けは全くなされていない。第7章ではWeinsteinらのモデル以外にモデルを3つ提出している。これらのモデルはいずれもマイクロ混合の度合を表示する因子が1個ある。等温2次反応を例にモデルの因子の値を種々用いて反応率を計算し、第5章の2次反応の実験値と対比させることによってレイノルズ数に対する各モデルの未知の因子の値を推算している。このようなモデルは非線形反応を表示するが、攪拌槽内の流動状態を考慮したモデルではない。攪拌槽内の物理的現象を考慮し、非線形反応をも一義的に表示するモデルが最も望ましいであろう。

第1章で提出したモデルの混合点あるいは合流して分流する点はいくつかの流れが混合する点であるが、その点ではいくつかの流れが均一に混合する場合と全く混合されず分離の状態で流出する2つの場合が考えられる。また完全混合の領域についても完全分離の概念が適用される場合と最大混合の概念が適用される場合と考えることができる。全ての混合点が分離の状態で完全混合の領域が完全分離の状態の時の反応率は系全体が完全分離と考えた場合の反応率に近く、全ての混合点が混合の状態で完全混合の領域が最大混合の状態の時の反応率は系全体が最大混合と考えた場合の反応率に近いだろう。また混合点を混合あるいは分離、完全混合の領域を完全分離あるいは最大混合のいずれかによってそれらを組み合わせると、それらの反応率は系全体を完全分離と最大混合の両極限について計算した反応率の間に入る。実験値と対応させてその組み合わせを各レイノルズ数についてまとめている。またその組み合わせから槽内のマイクロ混合について考察を行なっている。

# 引 用 文 献

- 1 合葉:化学工学, 20, 280, 288 593 (1956)
- 2 合葉:化学工学, 21, 130, 139 (1957)
- 3 Aiba, S. : A. I. Ch. E. Jour., 4, 485 (1958)
- 4 合葉:化学工学, 26, 943 (1962)
- 5 Aris, R. : Proc. Roy. Soc., A235, 67 (1956)
- 6 Aris, R. & Amundson N. : Chem. Eng. Progr., 53, 227 (1957)
- 7 Aris, R. & Amundson N. : Chem. Eng. Sci., 7, 121 (1958)
- 8 Aris, R. : Can. J. Chem. Eng., 40, 87 (1962)
- 9 Aris, R. : 化学反応器の最適設計, コロナ社 (1963)
- 10 Barklew, C. : Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 25, 37 (1959)
- 11 Batchelor, I., Howells, D. & Townsend, A. : Fluid Mech., 5, 134 (1959)
- 12 Bates, R. : Ind. Eng. Chem., 51, 1245 (1959)
- 13 Beek, J. & Miller, R. : Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 55, 23 (1959)
- 14 Biggs, R. : A. I. Ch. E. Jour., 9, 636 (1963)
- 15 Bilous, O. & Amundson, N. : A. I. Ch. E. Jour., 1, 513 (1955)
- 16 Bilous, O. & Amundson, N. : A. I. Ch. E. Jour., 2, 117 (1956)
- 17 Bilous, O., Block, H. & Piret, E. : A. I. Ch. E. Jour., 3, 248 (1957)
- 18 Bischoff, K. & Levenspiel, O. : Chem. Eng. Sci., 17, 245 (1962)
- 19 Bischoff, K. & Levenspiel, O. : Chem. Eng. Sci., 17, 257 (1962)
- 20 Calderbank, P. & Moo-Young, M. : Trans. Inst. Chem. Eng., 37, 26 (1959)
- 21 Calderbank, P. & Moo-Young, M. : Trans. Inst. Chem. Eng., 39, 337 (1961)
- 22 Carberry, J. & Bretton, R. : A. I. Ch. E. Jour., 3, 367 (1958)
- 23 Cha, L. & Fan, L. : Can. J. Chem. Eng., 42, 62 (1963)
- 24 Cholette, A., Blanchet, J. & Cloutier, L. : Can. J. Chem. Eng., 37, 105 (1959)
- 25 Cholette, A., Blanchet, J. & Cloutier, L. : Can. J. Chem. Eng., 38, 1 (1960)
- 26 Cholette, A., Blanchet, J. : Can. J. Chem. Eng., 39, 192 (1961)
- 27 Cloutier, L. & Cholett, A. : Can. J. Chem. Eng., 46, 82 (1968)
- 28 Corrsin, S & Stanley : A. I. Ch. E. Jour., 3, 329 (1957)
- 29 Croockwit, P. : Chem. Eng. Sci., 4, 367 (1958)
- 30 Curl, R. : A. I. Ch. E. Jour., 9, 175 (1963)

- 31 Danckwerts, P. : Appl. Sci. Res., A3, 279 (1952)
- 32 Danckwerts, P. : Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953)
- 33 Danckwerts, P. : Chem. Eng. Sci., 8, 93 (1958)
- 34 Douglas, J. : Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 60, 1 (1964)
- 35 Ebach, E. & White, R. : A. I. Ch. E. Jour., 4, 161 (1958)
- 36 江 口: 化学装置, NO.11, 29 (1960), NO.12, 43 (1960), NO. 1, 50 (1961)
- 37 江 口: 化学工学, 26, 947 (1962)
- 38 江 口, 原 田: 化学工学協会第1回総合シンポジウム要旨集, P.206 (1962)
- 39 江 口, 原 田: 化学工学協会第30年会要旨集, P.465 (1965)
- 40 江口, 原田: 化学工学, 29, 605 (1965)
- 41 遠藤: 最近の化学工学, P. 47, 丸善(1964)
- 42 遠藤, 西村: 化学工学, 28, 495 (1964)
- 43 Foresti, R. & Tung. L. : Ind. Eng. Chem., 51, 861 (1959)
- 44 Fossett, H. : Trans. Inst. Chem. Eng., 29, 322 (1951)
- 45 Fowler, F. & Brown, G. : Trans. A. I. Ch. E., 39, 491 (1943)
- 46 Fox, E. & Gex, V. : A. I. Ch. E. Jour., 2, 539 (1960)
- 47 Gall, C. & Aris, R. : Can. J. Chem. Eng., 43, 16 (1965)
- 48 Gibbon, J. & Attwood, D. : Trans. Inst. Chem. Eng., 40, 75 (1962)
- 49 Gilliland, E. & Mason, E. : Ind. Eng. Chem., 41, 1191 (1949)
- 50 Godleski, E. & Smith, J. : A. I. Ch. E. Jour., 8, 617 (1962)
- 51 Gray, J. : Chem. Eng. Progr., 59, 55 (1963)
- 52 Gutoff, E. : Ind. Eng. Chem., 48, 1817 (1956)
- 53 原田 : 京都大学学位論文 (1965)
- 54 原田, 有馬, 江口: Preprint of Meeting of Chem. Eng. Soc., at Osaka (1961)
- 55 Hinze, J. : Turbulence, McGraw-Hill (1959)
- 56 Holmes, D., Voncken, R. & Dekker, J. : Chem. Eng. Sci., 19, 201 (1964)
- 57 Hougen, J. & Walsh, R. : Chem. Eng. Progr., 57, 69 (1961)
- 58 Hughes, R. : Ind. Eng. Chem., 49, 947 (1957)
- 59 古沢, 西村, 宮内: 化学工学協会第5回総合シンポジウム要旨集, P.79 (1966)
- 60 市川, 山崎, 平塚, 福住: 化学工学協会第5回総合シンポジウム要旨集, P.85 (1966)
- 61 井上: 最近の化学工学, P.119 丸善(1963)
- 62 井上, 佐藤: 化学工学, 29, 518 (1965)
- 63 井上, 佐藤: 化学工学, 30, 922 (1966)
- 64 Johnson, A. & Marangozis, J. : Can. J. Chem. Eng., 36, 161 (1958)

- 65 Jones, W. : Chem. Eng. Progr., 47, 46 (1951)
- 66 Kalbach, J. : Chem. Eng., 54, 105 (1947)
- 67 上和野, 山本, 永田 : 化学工学, 31, 365 (1967)
- 68 河添, 竹内 : 化学工学, 27, 308 (1963)
- 69 Klinkenberg, A. & Sjenitzer, F. : Chem. Eng. Sci., 5, 258 (1956)
- 70 Kramers, H. & Alberda, G. : Chem. Eng. Sci., 2, 173 (1953)
- 71 Kramers, H., Bazrs. G. & Knoll, W. : Chem. Eng. Sci., 2, 35 (1953)
- 72 Krevelem. D. : Chem. Ing. Tech, 30, 553 (1958)
- 73 Lampichler, F. : Ind. Eng. Chem., 30, 578 (1938)
- 74 LaRosa, P. & Manning, F. : Can. J. Chem. Eng., 42, 65 (1964)
- 75 Lee, R., Finch, C. & Woledge, J. : Ind. Eng. Chem., 49, 1849 (1957)
- 76 Levenspiel, O. & Smith, W. : Chem. Eng. Sci., 6, 227 (1957)
- 77 Levenspiel, O. : Can. J. Chem. Eng., 40, 135 (1962)
- 78 Levenspiel, O. : Chemical Reaction Engineering, J. Willey & Sons (1962)
- 79 MacDonald, R. & Piret, E. : Chem. Eng. Progr., 47, 363 (1951)
- 80 MacMullin, R. & Weber, M. : Trans. A. I. Ch. E., 31, 409 (1935)
- 81 Manning, F. & Wilhelm, R. : A. I. Ch. E. Jour., 9, 12 (1963)
- 82 Manning, F., Wolf, D. & Keairns, D. : A. I. Ch. E. Jour., 11, 723 (1965)
- 83 Marr, G. & Johnson, E. : Chem. Eng. Progr. Symposium Series, 57, 109 (1961)
- 84 Metzner, A. & Otto, R. : A. I. Ch. E. Jour., 3, 3 (1957)
- 85 Metzner, A. & Taylor, J. : A. I. Ch. E. Jour., 6, 106 (1960)
- 86 Metzner, A. et. al. : A. I. Ch. E. Jour., 7, 3 (1961)
- 87 Mitsis, G. : A. I. Ch. E. Jour., 6, 505 (1960)
- 88 宮内 : 最近の反応工学. 第1集. P.31, 榎書店 (1959)
- 89 宮内 : 続・新化学工学講座, 3, 1, 日刊工業 (1960)
- 90 宮内 : 化学工学, 24, 434 (1960)
- 91 森 : 化学工学, 17, 8 (1953)
- 92 永田, 江口 : 化学工学, 17, 387 (1953)
- 93 永田, 柳本, 横山 : 化学工学, 21, 278 (1957)
- 94 永田, 山本, 氏原 : 化学工学, 23, 130 (1959)
- 95 永田, 山本, 橋本, 成瀬 : 化学工学, 23, 595 (1959)
- 96 永田 : 反応工学, P.133, 榎書店 (1959)
- 97 永田, 山本, 橋本, 成瀬 : 化学工学, 24, 99 (1960)
- 98 永田 : 化学工学, 27, 592 (1963)
- 99 中島 : 最近の化学工業, P.163 (1955)

- 100 西村, 木村, 矢木 : 化学工学協会第 24 年会要旨集, P.163 (1959)
- 101 Norwood, K. & Metzner, A. : A. I. Ch. E. Jour., 6, 432 (1960)
- 102 Oliver, E. & Wastson, C. : A. I. Ch. E. Jour., 2, 18 (1956)
- 103 大島 : 化学工学, 17, 396 (1953)
- 104 大山, 井上, 殿岡, 佐藤 : 化学工学協会第 28 年会要旨集, P.253 (1963)
- 105 大山, 井上, 殿岡, 佐藤 : 理化学研究報告, 32, 183 (1963)
- 106 大竹, 樺田 : 化学工学, 22, 144 (1958)
- 107 大竹, 樺田 : Tech. Reports, Osaka Univ., 8, 417 (1958)
- 108 大竹, 樺田 : 最近の反応工学, 第 1 集, P.53, 榎書店(1959)
- 109 大竹 : 反応装置の設計, 科学技術社(1960)
- 110 大竹, 樺田 : 自動制御連合講演会第 7 回要旨集, P.229 (1964)
- 111 大竹, 樺田 : 制御工学, 2, 231 (1965)
- 112 Porcelli, J. & Marr, G. : I. E. C. Fundamentals, 1, 172 (1962)
- 113 Quillen, C. : Chem. Eng., 61, 178 (1954)
- 114 Raymond. L. & Amundson, N. : Can. J. Chem. Eng. 42, 173 (1964)
- 115 Rice, A., Toor, H. & Manning, F. : A. I. Ch. E. Jour., 10, 125 (1964)
- 116 Rietema, K. : Chem. Eng. Sci., 14, 3 (1961)
- 117 Robert, E. : Pilot Plants Models and Scal up Method in Chem. Eng.
- 118 Rosa, L. & Manning, F. : Can. J. Chem. Eng., 42, 65 (1964)
- 119 Rushton, J., Mack D. & Fverett, H. : Trans. A. I. Ch. E., 42, 441 (1946)
- 120 Rushton, J. : Chem. Eng. Progr., 47, 485 (1951)
- 121 Sachs, J. & Rushton, J. : Chem. Eng. Progr., 50, 597 (1954)
- 122 佐藤, 石井, 堀江, 上和野, 山本 : 化学工学, 31, 275 (1967)
- 123 佐藤, 谷山, 秋元 : 化学工学協会第 28 年会要旨集, P.241 (1963)
- 124 佐藤, 谷山 : 化学工学, 29, 38 (1965)
- 125 佐藤, 谷山 : 化学工学, 29, 153 (1965)
- 126 Spencer, R. & Wiley, R. : Jour. Colloid, Sci., 6, 133 (1951)
- 127 高松, 中西, 橋本 : 化学工学協会第 30 年会要旨集, P.491 (1965)
- 128 高松, 中西, 橋本 : 化学工学協会第 30 年会要旨集, P.493 (1965)
- 129 高松, 沢田 : 化学工学協会第 30 年会要旨集, P.483 (1965)
- 130 高松, 沢田 : 制御工学, 2, 523 (1965)
- 131 高松, 沢田 : 制御工学, 2, 645 (1965)
- 132 高松, 沢田 : 化学工学協会第 31 年会要旨集, P.473 (1966)
- 133 高松, 長谷川, 沢田 : 化学工学協会北陸大会要旨集, P.49 (1966)
- 134 高松, 沢田 : 化学工学, 30, 1025 (1966)



- 135 高松, 長谷川, 沢田: 制御工学, 11, 9 (1967)
- 136 高松, 長谷川, 沢田: 制御工学, 11, 139 (1967)
- 137 高松, 長谷川, 沢田: 化学工学協会第32年会要旨集第2分冊, P.47 (1967)
- 138 高松, 沢田: 制御工学, 12, 11 (1968)
- 139 高松, 長谷川, 沢田, 山口, 北川: 化学工学協会第33第会要旨集第2分冊, P.182 (1968)
- 140 高松, 長谷川, 沢田, 出雲崎: 化学工学協会第33年会要旨集第2分冊, P.185 (1968)
- 141 高松, 沢田: 化学工学, 32, 1115 (1968)
- 142 高松, 沢田, 長谷川, 山口, 北川: 制御工学, 13, 103 (1969)
- 143 高坂: ケミカル・エンジニアリング, 2, 1 (1960)
- 144 竹田, 星野: 化学工学, 29, 506 (1965)
- 145 竹田, 星野: 化学工学, 29, 797 (1965)
- 146 竹田, 星野: 化学工学協会第4回総合シンポジウム要旨集, P.95 (1965)
- 147 谷山: 京都大学学位論文 (1965)
- 148 Taylor, G. : Pro. Roy. Soc., A219, 186 (1953)
- 149 Taylor, G. : Pro. Roy. Soc., A223, 446 (1954)
- 150 Taylor, G. : Pro. Roy. Soc., A225, 473 (1954)
- 151 Tichacek, L., Barkelew, C. & Baron, T. : A. I. Ch. E. Jour., 3, 439 (1957)
- 152 宇野: 化学工学, 27, 608 (1963)
- 153 van de Vusse, J. : Chem. Eng. Sci., 4, 178, 209 (1955)
- 154 van de Vusse, J. : Chem. Eng. Sci., 17, 507 (1962)
- 155 van Heerden, C. : Ind. Eng. Chem., 42, 1242 (1953)
- 156 van Heerden, C. : Chem. Eng. Sci., 8, 93, 133 (1958)
- 157 渡会: 工業反応装置, 日刊工業
- 158 Weber, A. : Chem. Eng. Prog., 49, 26 (1953)
- 159 Weinstein, H. & Adler, R. : Chem. Eng., Sci., 22, 65 (1967)
- 160 Wen, C. & Chung, S. : Can. J. Chem. Eng., 43, 101 (1965)
- 161 Wenner, J. & Wilhelm. R. : Chem. Eng. Sci., 6, 89 (1956)
- 162 Wood, J., Whittimore, E. & Badger, W. : Chem. Met. Eng., 14, 435 (1922)
- 163 Worrell, G. & Eagleton, L. : Can. J. Chem. Eng. 42, 254 (1964)
- 164 矢木, 宮内: 化学工学, 17, 382 (1953)
- 165 矢木, 宮内: 化学工学, 19, 507 (1955)
- 166 山本, 永田: 化学工学, 26, 500 (1962)
- 167 山本, 永田: 化学工学, 26, 510 (1962)
- 168 山本: 化学工学, 27, 597 (1963)

- 169 山本, 伊藤, 永田: 化学工学, 27, 662 (1963)
- 170 山本: 化学工学協会第29年会要旨集, P.209 (1964)
- 171 山本: 最近の化学工学, P.21. 丸善
- 172 山本: 化学工学協会第4回総合シンポジウム要旨集, P.108 (1965)
- 173 Zelmer: Chem. Eng. Progr., 58, 37 (1962)
- 174 Zwietering, Th. N.: Chem. Eng. Sci., 11, 1 (1959)
- 175 ШТЕРБАЧЕК, Z & ТАУСК, П.: ПЕРЕМЕШИВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШ-  
ЛЕННОСТИ. (1963)

# オ 1 編 攪拌槽による混合の静特性および動特性

## 第 1 章 モデルについて

### § 1.1 緒 言

序論 §1 既往の研究で論じたように、攪拌槽の混合現象に関する研究は、現在までに種々の方面からなされており、それらに関する報告も多数ある。また混合現象を定量的に取り扱うためにモデルによる研究があり、それについては拡散モデル、槽列モデル、逆流モデル、循環流モデル、押し出し流れと完全混合の組み合わせモデルなど非常に多くのモデルが報告されている。しかしながら、一般に攪拌槽内の流動機構は非常に複雑であり、混合過程のように本質的に非定常のものはプロセス・ダイナミックスの手法が有力な研究方法と考えられ、最近制御工学的な手法によるブロック線図を用いたモデルが多数報告されている。

van de Vusse<sup>18)</sup>により提案されたモデルは槽内の中心に非常に混合作用の激しい混合点があってその混合点を中心に3つの流線を考え、それぞれの流線の混合過程を槽列モデルと置いて伝達関数で表示している。井上<sup>1)</sup>、佐藤<sup>4)</sup>によってもモデルが提案され、解析されているが、最近の傾向としてはモデルが複雑化されつつある。事実、槽内の混合作用は極めて複雑なものでわずかな操作条件の変化によっても混合現象の様子が大きく変化するものであり、全ての混合現象を表示するモデルを考えることは極めて困難である。

攪拌槽内で種々のプロセスが行なわれる場合、槽内の混合現象がプロセスの出力（温度、濃度、収率、重合度など）の静特性および動特性に大きく影響することは周知の事実であり、攪拌槽のモデル化はこれらの特性を種々の工学的設計、操作に利用するために極めて重要である。したがって、攪拌槽のモデルは制御系、最適設計、最適操作および運転などの工学的諸問題に有効に利用できる限りにおいてできるだけ簡単な方が望ましいと言える。この点を重視して円筒形攪拌槽内の流動現象の最も主要なものに着目して簡単なモデルで槽内の混合現象を表現しようと考えた。羽根の中心に混合作用の非常に激しい容積の無い混合点を考えたモデルはあまりにも非現実的であり、ある大きさの混合領域を有するモデルを考えた方がより適切であろう。すなわち槽内の流動状態を考えて羽根を中心として完全混合領域、そのまわりを押し出し流れの領域そして死空間、固体的回転渦、短絡などの異常現象を組み合わせたモデルの表示が行なわれる<sup>6, 9)</sup>。

モデルが実際の混合プロセスにどのように適用されるかを静特性および動特性の立場から検証する

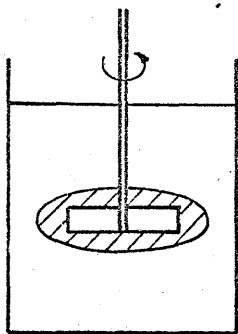
ために滞留時間分布による表示, ボート線図による表示, モーメントによる表示について論じている。次に, 提出した混合領域を有するモデルと比較, 検討するために, 槽内に混合点を有すると仮定した van de Vusse のモデルについても同様の解析を行なっている<sup>5, 7, 8, 10)</sup>。

## § 1.2 混合領域を有するモデル

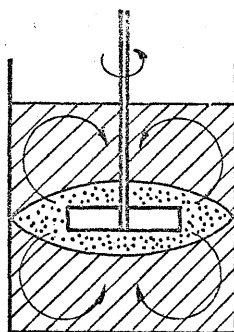
攪拌槽の流動状態の研究として, 永田, 山本ら<sup>3, 12, 13, 14, 15, 16, 17)</sup>は第1.1図のような流動状態を各レイノルズ数の範囲について報告している。第1.1図の(a) はほぼ  $N_{Re} < 1 \sim 10$  に関する場合で槽内の流動は全体として層流状態で羽根の付近のみが強い回転流動を行ない, 槽内には停滞部分が起こって攪拌作用が槽全体におよばない。(b) は大体  $N_{Re} \approx 10$  の場合で遠心力によって羽根の先端から吐出流が生じ, 上下方向に循環流が生じて停滞部は小さくなる。(c) は  $N_{Re} \approx 10^2$  附近の場合で攪拌羽根の付近に乱れが生じ, 上下循環流によって槽全体に攪拌作用が行きわたる層流から乱流への過渡状態である。(d) は  $N_{Re} \geq 10^3$  の場合で槽全体が乱流状態である。邪魔板がない場合には複合渦による水平回転流と羽根の先端から吐出流によって弱い上下循環流が生ずる。また邪魔板が有る場合には水平回転流が阻止されて強い上下循環流が生ずるようになる。

以上のことを攪拌槽内の流れの速度成分が円周接線方向成分, 半径方向成分, 鉛直方向成分の3成分から成ると考えてみる。円周接線方向成分の分布は攪拌軸に近い部分, すなわち円周接線方向成分が半径距離に比例して増加する固体的回転渦成分とそれよりも外側のポテンシャル流に近い部分から成っている。半径方向成分の分布は羽根の先端からポンプのように半径方向に向って飛び出す吐出流と羽根の上面では反対に中心部に向って流体が吸い込まれるように分布する。鉛直方向成分の分布は槽半径の80%以上の周壁部分では壁に沿う上昇流がかなり強く起り, それより内側では反対に羽根に向って吸い込まれる下降流が現われるように分布する。総合的に考えると, 攪拌槽内の流動状態は軸のまわりの円周接線方向成分による1次的な循環流と羽根の先端から吐出され, 槽壁に突き当たって上昇し, 再び槽の中央部で下方へもどって羽根に吸い込まれる2次的な循環流とから成ると考えられる。これらのことは攪拌槽内に追跡粒子あるいは染料などをトレーサとして投入して観察したり, 写真撮影を行なうことによって確認することができる。

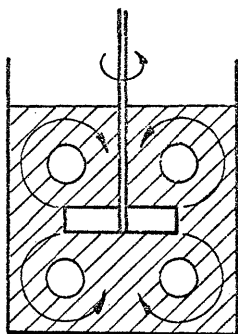
次に, 第1.1図のフローパターンを参考にしながら攪拌槽の液面の流入口に連続的に流体を流入させ, 液面の流出口から連続的に流出させる連続操作の流動モデルについて考えてみる。第1.1図の(a) は停滞域に流入した流体が停滞域から流出するレイノルズ数が極端に低い場合なので, この



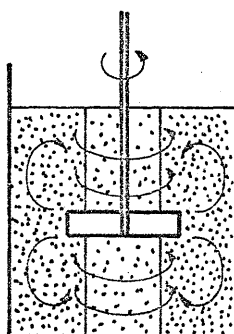
(a) 層流  
(局部的流動)



(c) 過渡状態



(b) 層流  
(上下循環流発生)

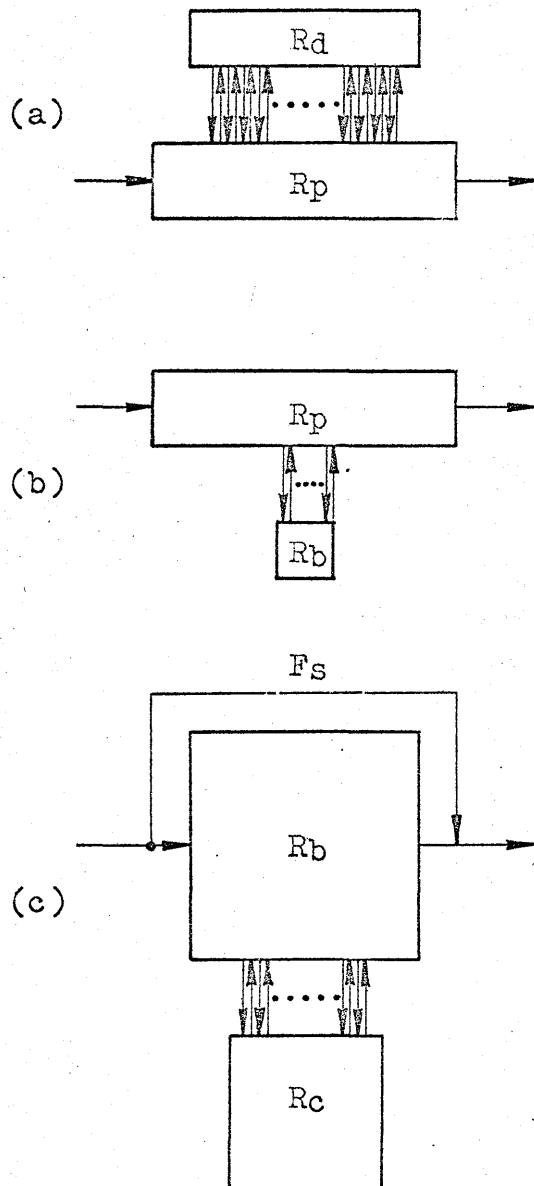


(d) 乱流 (邪魔板なし)  
(複合渦形成)

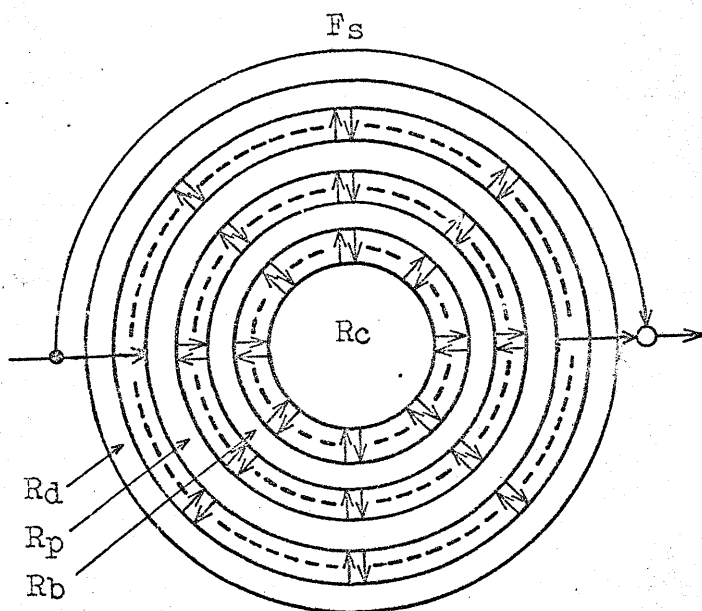
第1.1図 層流域から乱流域までの攪拌槽内の  
フロー パターン

ような極端な場合を参考程度に考え、主として(b), (c), (d), の層流領域を一種の押し出し流れに近い現象、乱流領域を完全混合に近い現象と考え、その他の異常現象として停滞域あるいは死空間領域、固体的回転渦、短絡などを流入と流出に関係する領域に分け、さらにそれらの領域の間の無数の枝による物質交換を考えて第1.1図(b), (c), (d), をモデル化すると第1.2図のように表わすことができる。ここで、 $R_d$  は停滞域あるいは死空間領域、 $R_p$  は押し出し流れの領域、 $R_b$  は完全混合の領域、 $R_G$  は固体的回転渦の領域、 $F_s$  は短絡量である。そこで、それらのモデルを用いて低レイノルズ数域から高レイノルズ数域までの混合過程を表示することができるモデルを作製する。その前に第1.1図の流動状態(a)→(b)→(c)→(d)の遷移過程について考えてみると、(a)は羽根の中心に非常に小さな固体的回転渦の領域があり、そのまわりに完全混合の領域があって、さらにそのまわりを押し出し流れの領域が取り囲んでいて見掛け上は停滞域あるいは死空間領域と押し出し流れの領域とから成っていると考えることができる。(b)はこの状態が発達すると共に押し出し流れの領域が停滞域を巻き込むようにして槽全体に発達し、停滞域は羽根を中心に2つのドーナツ状になるが、完全混合の領域と固体的回転渦の領域は混合作用に影響を及ぼすまでに発達していない状態と考える。(c)は押し出し流れの領域がさらに発達したために停滞域は消失するが、その代りに羽根の中心に形成していた小さな領域の固体的回転渦が軸方向を中心として半径方向に発達しつつある状態と考えることができる。(d)は押し出し流れの領域は消失するが、完全混合の領域と固体的回転渦の領域が発達し、それと同時に短絡現象も混合作用に関係するようになる状態と考えられる。

以上のような第1.1図(a), (b), (c), (d), の遷移過程を考えて攪拌作用によって生ずるこれらの流動現象を全て表示し得るモデルを第1.2図の(a), (b), (c), でもって表わすと第1.3図のようになる。



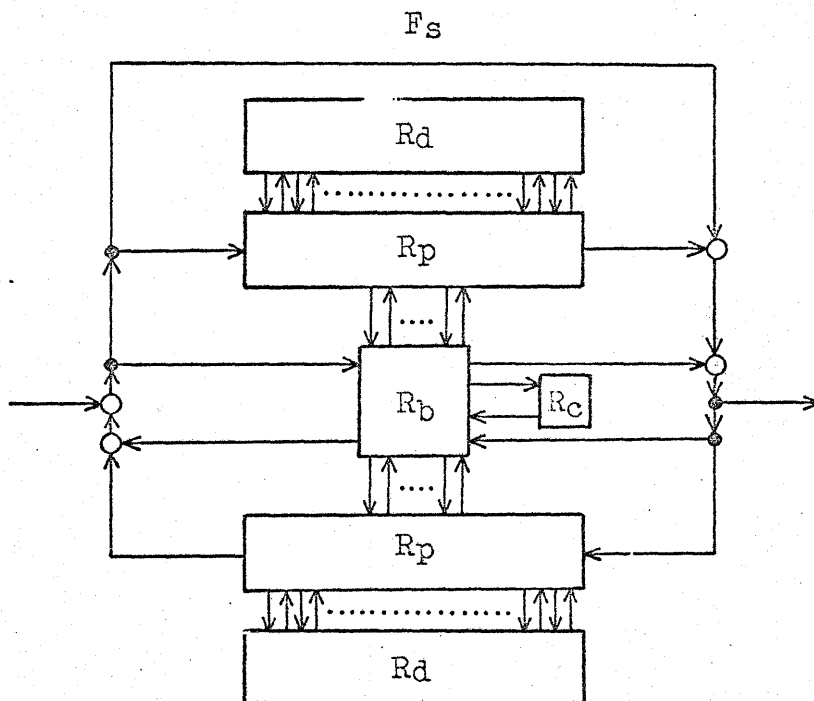
第1.2図 層流域から乱流域までの  
攪拌槽内のモデル



第1.3図 攪拌槽のモデル

流入流体が押し出し流れの領域に入り、その領域内を流動しながら無数の枝によって停滞域と完全混合の領域とに物質交換を行なう。停滞域内では分子拡散によって混合が行なわれ、完全混合の領域は固体的回転渦の領域と物質交換を行なう。流出流体についてもこれらの混合過程が逆の順序で行なわれるが、実際には流入流体と流出流体の混合過程は同時に行なわれると考えられる。また短絡は一番外側を通して流入流体の状態のまま流出する。第1.3図のモデルをさらに解析しやすくするために、流入流体の混合過程とフィード・バックする流体の混合過程を別個に考え、停滞域と押し出し流れの領域をそれぞれ2等分して表わすと、第1.4図のようなモデルとなる。





第 1.4 図 攪拌槽のモデル

流入流体は押し出し流れの領域と完全混合の領域とにそれぞれある割合で流入し、それぞれ混合しながら押し出し流れの領域は停滞域と完全混合の領域に無数の枝によって物質交換を行ない、完全混合の領域は押し出し流れの領域と固体的回転渦の領域に無数の枝によって物質交換を行なう。同様に、フィード・バックの流れもある割合で押し出し流れと完全混合の領域に流入して、それぞれの領域と無数の枝によって物質交換を行なう。また短絡は流入した状態のまま直接流出すると考える。ここで、もし各領域間の無数の枝による物質交換を集中的に考えて代表的な 1 本の枝で表現することができるならば、モデルとしても非常に簡単であり、解析も容易であろう。無数の枝を代表的な 1 本の枝で表現する場合には、それぞれの領域の中心から中心に物質交換を行なうと考えてもよいであろう。また実際には第 1.1 図の (b) に示すようなドーナツ状の停滞域に追跡粒子を投入して観察すると完全に停滞することはなくゆるやかではあるが挙動することや染料を注入すると徐々に均一に近い状態に着色して、囲りの領域との物質交換が確認されることなどからドーナツ状の停滞域を第 1.3 図、第 1.4 図のようなモデルで表示する場合には、停滞域と考えるよりも押し出し流れの領域と考え、低レイノルズ数域で生ずる槽の上部あるいは底部の非

常に流動の弱い領域を停滞域と考えた方が適當であることがわかる。第 1.4 図に示すように無数の枝による分布系の物質交換を集中系の物質交換と考えてモデルを作製すると第 1.5 図のように表わされる。第 1.5 図のモデルは、押し出し流れの領域の中心で完全混合の領域と集中的に物質交換を行なうモデルである。すなわち押し出し流れの領域の半分は完全混合の領域とは無関係にそのまま流出する場合と完全混合の領域に流入する場合に関係するものであり、残りの半分はフィード・バックの流れに関係するものである。また短絡は流入流体がそのまま流出すると考えて別の流線で表わしている。なおこのモデルを解析する場合、でき得るかぎり現象に忠実な表現を望む場合には押し出し流れの領域の中心でのみ物質交換が行なわれると考えずに物質交換の位置を適当に移動させたり、集中系の物質交換を分布系にすることによって表示することもできる。提出したモデルは停滞域  $R_d$  の容積  $V_d$ 、押し出し流れの領域  $R_p$  の容積  $V_p$  をそれぞれ 2 等分して第 1.5 図に示すように  $R_d'$ ,  $R_d''$ ,  $R_p'$ ,  $R_p''$  と表わしている。完全混合の領域  $R_b$  の容積  $V_b$ 、全容積  $V$ 、流入流量を  $F$ 、循環流量を  $q$ 、物質交換量を  $r$ 、短絡量を  $F_B$  として流入流体が流出する時通過する押し出し流れの領域  $R_p'$  のおくれ時間を  $T_L'$ 、フィード・バックする時通過する押し出し流れの領域  $R_p''$  のおくれ時間を  $T_L''$ 、完全混合領域における物質交換量  $r$  の滞留時間を  $T_b$  とすると、

$$T_L' = \frac{V_p}{2(F+q)} \quad (1.1)$$

$$T_L'' = \frac{V_p}{2q} \quad (1.2)$$

$$T_b = \frac{V_b}{r} \quad (1.3)$$

となる。各領域  $R_p'$ ,  $R_p''$ ,  $R_b$  の混合過程を伝達関数  $G_1'(S)$ ,  $G_1''(S)$ ,  $G_2(S)$  と表わすと、

$$G_1'(S) = e^{-T_L' S} \quad (1.4)$$

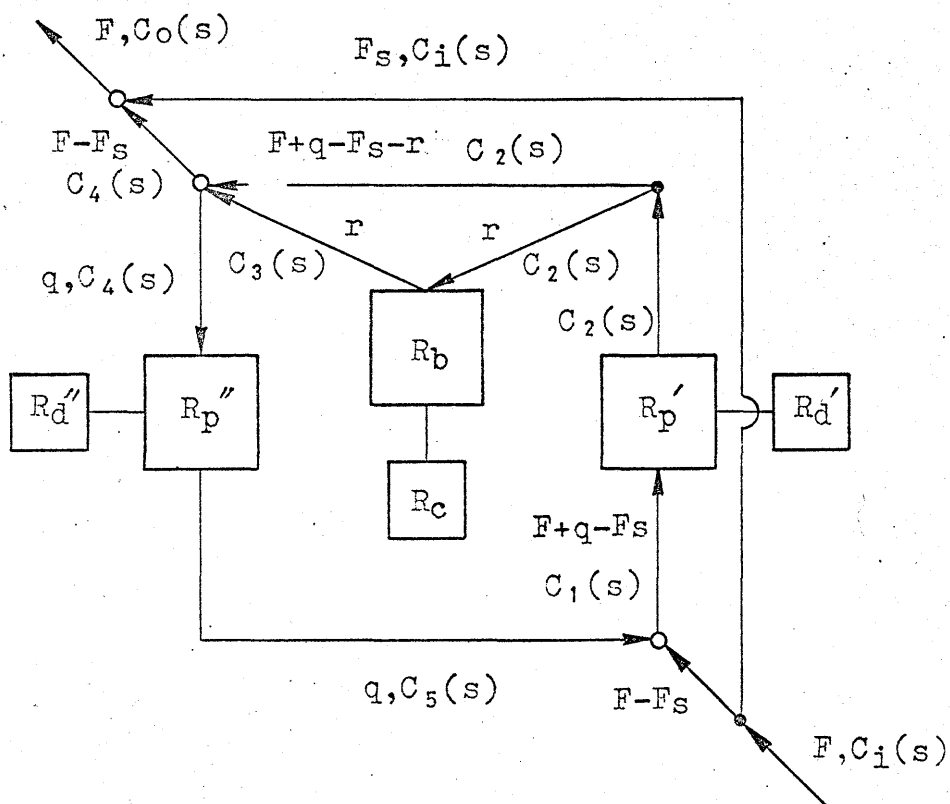
$$G_1''(S) = e^{-T_L'' S} \quad (1.5)$$

$$G_2(S) = \frac{1}{1+T_b S} \quad (1.6)$$

となり、各点の濃度のラプラス変換量  $C_i(S)$ ,  $C_0(S)$ ,  $C_1(S)$ ,  $C_2(S)$ ,  $C_3(S)$ ,  $C_4(S)$ ,  $C_5(S)$  について次の諸式が成立する。

$$\frac{C_2(S)}{C_1(S)} = G_1'(S) = e^{-T_L' S} \quad (1.7)$$

$$\frac{C_5(S)}{C_4(S)} = G_1''(S) = e^{-T_L'' S} \quad (1.8)$$



第 1.5 図 攪拌槽のモデル

$$\frac{C_3(S)}{C_2(S)} = G_2(S) = \frac{1}{1+T_b S} \quad (1.9)$$

$$(F-F_S) C_1(S) + q C_5(S) = (F+q-F_S) C_1(S) \quad (1.10)$$

$$(F+q-F_S-r) C_2(S) + r C_3(S) = (F+q-F_S) C_4(S) \quad (1.11)$$

$$F_S C_1(S) + (F-F_S) C_4(S) = F C_0(S) \quad (1.12)$$

ゆえに、

$$\frac{C_0(S)}{C_1(S)} = \frac{\{F_S q e^{-T_L'' S} - F^2 + 2FF_S - F_S^2\} \{F+q + \frac{r}{1+T_b S} - F_S - r\} e^{-T_L' S} - F_S (F+q-F_S)^2}{F q \{F+q-F_S-r + \frac{r}{1+T_b S}\} e^{-(T_L' + T_L'') S} - F(F+q-F_S)^2} \quad (1.13)$$

無次元数,  $\theta = V/F$ ,  $\phi_L' = T_L'/\theta$ ,  $\phi_L'' = T_L''/\theta$ ,  $\phi_L = \phi_L' + \phi_L''$ ,  $\lambda_q = q/F$ ,  $\lambda_r = r/F$

$\lambda_s = F_S/F$ ,  $\phi_b = V_b/V$ を用いると、

$$\frac{C_0(S)}{C_1(S)} = \left[ \lambda_s (1+\lambda_q - \lambda_s)^2 + \exp(-\phi_L' \theta S) \left\{ 1 + \lambda_q - \lambda_r - \lambda_s + \lambda_r \left( \frac{1}{1+\phi_b \theta S / \lambda_r} \right) \right\} \{(\lambda_s)^2 - 2\lambda_s + 1 - \lambda_q \lambda_s \exp(-\phi_L'' \theta S)\} \right] / \left[ (1+\lambda_q - \lambda_s)^2 - \lambda_q \{ 1 + \lambda_q - \lambda_r - \lambda_s + \lambda_r \left( \frac{1}{1+\phi_b \theta S / \lambda_r} \right) \} \cdot \exp(-\phi_L \theta S) \right] \quad (1.14)$$

モデルにしたがって攪拌槽の混合の静特性および動特性を解析する場合には、(1.14)式をそのまま用いればよいが、実際に解析するにはかなりめんどうである。そこで考えているレイノルズ数の範囲を低レイノルズ数領域、中レイノルズ数領域、高レイノルズ数領域の3つに大別して支配的な因子にのみ着目して解析してもよいだろう。

## 1.2.1 滞留時間分布

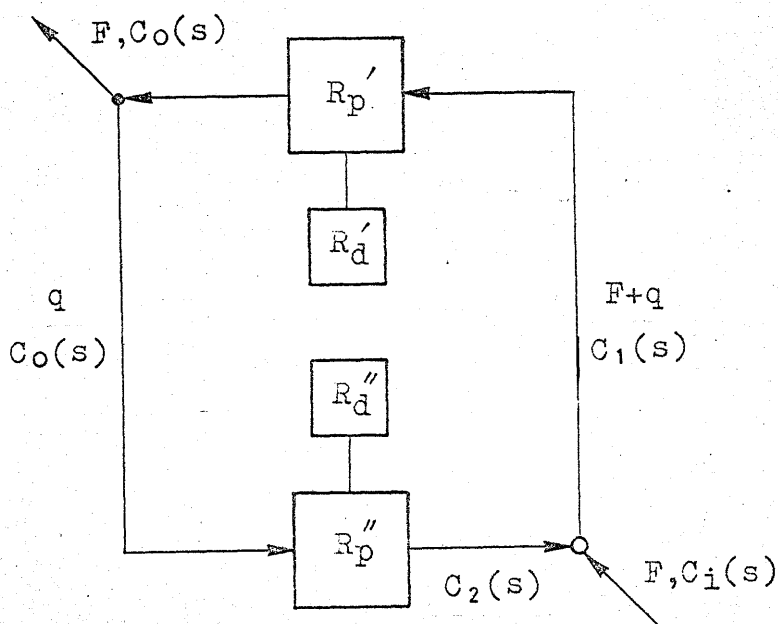
### (1) I 領域について

低レイノルズ数領域は、主として停滯域と押し出し流れの領域が支配的であると考えられるので、

第1.6図のように表わすことができる。

第1.6図からわかるように(1.15)式が成り立つので、(1.14)式に(1.15)式を代入するとI領域のモデルは(1.16)、(1.17)式と表わされる。

$$\phi_b = \lambda_r = \lambda_s = 0 \quad (1.15)$$



第 1.6 図 I 領域のモデル

$$\frac{C_o(s)}{C_i(s)} = \frac{e^{-\phi_L' \theta S}}{(1 + \lambda q) - \lambda q e^{-\phi_L' \theta S}} \quad (1.16)$$

$$\equiv G_1(s) \quad (1.17)$$

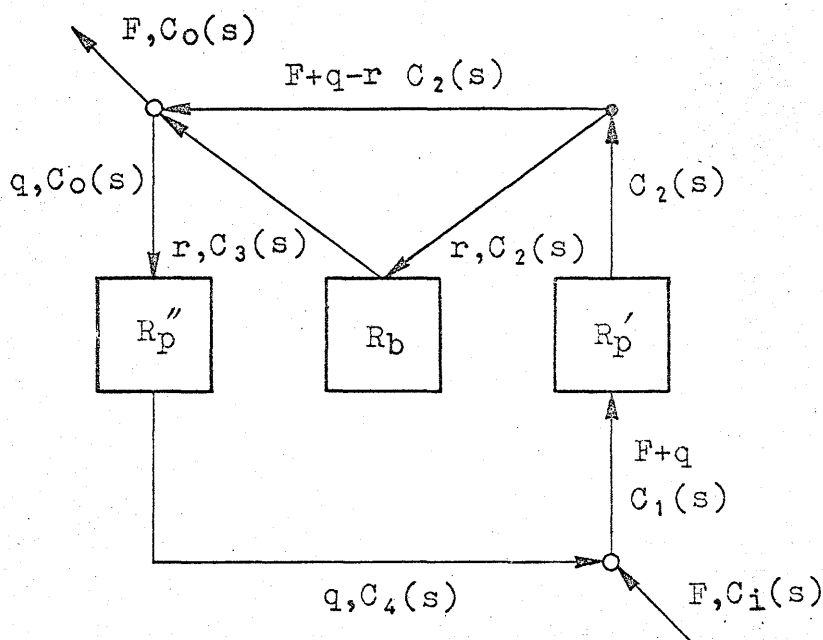
流入濃度が  $\delta$  関数的に変化した時の流出濃度の変化，すなわち滞留時間分布  $E(t)$  は (1.14) の式を逆変換することによって求められるので，(1.18) 式となる。

$$E(t) = \frac{1}{1 + \lambda q} \delta(t - \phi_L' \theta) + \frac{\lambda q}{1 + \lambda q} E(t - \phi_L \theta) \quad (1.18)$$

そこで， $\lambda q$ ， $\phi_L'$ ， $\phi_L''$  の値がわかれば，I 領域のモデルの滞留時間分布を求めることができる。

## (2) II 領域について

中レイノルズ数領域は，主として押し出し流れの領域と完全混合の領域が支配的であると考えられるので，第 1.7 図のように表わすことができる。



第1.7図 II 領域のモデル

第1.7図からわかるように(1.19)式が成り立つので、(1.14)式に(1.19)式を代入するとII領域のモデルは(1.20)、(1.21)式と表わされる。

$$\lambda_s = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{C_0(S)}{C_1(S)} = \frac{e^{-\phi_L' \theta S} \left\{ \lambda_r + (1 + \lambda_q - \lambda_r) \left( 1 + \frac{\phi_b \theta S}{\lambda_r} \right) \right\}}{(1 + \lambda_q)^2 \left( 1 + \frac{\phi_b \theta S}{\lambda_r} \right) - e^{-\phi_L \theta S} \left\{ \lambda_q \lambda_r + \lambda_q (1 + \lambda_q - \lambda_r) \left( 1 + \frac{\phi_b \theta S}{\lambda_r} \right) \right\}} \quad (1.20)$$

$$\equiv G_{II}(S) \quad (1.21)$$

滞留時間分布  $E(t)$  を求めるために  $G_{II}(S) = X(S)/Y(S)$  とおき、 $Y(S) = 0$  なる根を  $S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$  とおくと、

$$\left. \frac{d}{dS} Y(S) \right|_{S=S_i} = \frac{(1 + \lambda_q)^2}{\lambda_r} \phi_b \theta + \frac{\lambda_q}{\lambda_r} \theta \exp(-\phi_L \theta S) - \left\{ (1 + \lambda_q - \lambda_r) (\lambda_r + \phi_b \theta S) \phi_L - (1 + \lambda_q - \lambda_r) \phi_b + \lambda_r \phi_L \right\} \Big|_{S=S_i} \quad (1.22)$$

となる。それゆえに、

$$E(t) = L^{-1} [G_{II}(S)] = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \frac{X(S)}{\frac{d}{dS} Y(S)} \bigg|_{S=S_i} \exp(S_i t) \quad (1.23)$$

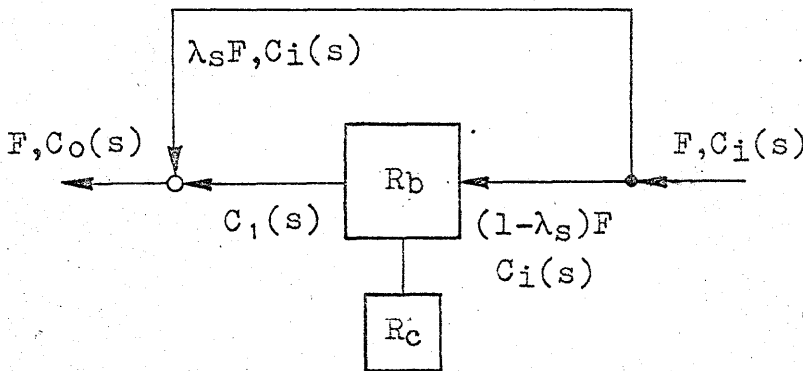
となる。(1.23)式の計算は複雑なために電子計算機で数値解析を行なう場合には、 $S_i = x_i + jy_i$ とおくと、

$$Y(S_i) = (1 + \lambda_q)^2 \left\{ 1 + \frac{\phi_b \theta}{\lambda_r} (x_i + jy_i) \right\} - [\lambda_q \lambda_r + \lambda_q (1 + \lambda_q - \lambda_r) \left\{ 1 + \frac{\phi_b \theta}{\lambda_r} (x_i + jy_i) \right\}] \cdot \{ \cos \phi_L \theta y_i + j \sin \phi_L \theta y_i \} \exp(-\phi_L \theta x_i) \quad (1.24)$$

したがって、(1.24)式の実数部と虚数部のそれぞれが零となるような $x_i, y_i$ を求めて計算することができる。

### (3) III領域について

高レイノルズ数領域は、主として完全混合の領域と固体的回転渦の領域そして短絡とから成ると考えられるので、第1.8図のように表わすことができる。



第1.8図 III領域のモデル

第1.8図からわかるように(1.25)式が成り立つので、(1.14)式に(1.25)式を代入するとIII領域のモデルは(1.26)、(1.27)式と表わされる。

$$\phi'_L = \phi''_L = \phi_L = \lambda_q = 0 \quad (1.25)$$

$$\frac{C_o(S)}{C_i(S)} = \lambda_s + \frac{(1 - \lambda_s)^2}{(1 - \lambda_s) + \phi_b \theta S} \quad (1.26)$$

$$\equiv G_{III}(S) \quad (1.27)$$

Ⅲ領域のモデルの滞留時間分布 $E(t)$ は(1.28)式となる。

$$E(t) = \lambda s \delta(t) + \frac{(1-\lambda s)^2}{\phi_b \theta} \exp \left\{ -\frac{1-\lambda s}{\phi_b \theta} t \right\} \quad (1.28)$$

### 1.2.2 ボード線図

I領域, II領域, III領域の伝達関数  $G_I(S)$ ,  $G_{II}(S)$ ,  $G_{III}(S)$  を周波数解析してボード線図によって表示する場合, ラプラス変換のパラメータ $S$ を $S=j\omega$ において実数部 $R(\omega)$ , 虚数部 $I(\omega)$ に分けると, ゲイン $[A, R.]$ , 位相 $[P, S.]$ は(1.29), (1.30)式のようになるので, ボード線図を描くことができる。

$$[A, R.] = \sqrt{R(\omega)^2 + I(\omega)^2} \quad (1.29)$$

$$[P, S.] = \tan^{-1} \left\{ I(\omega) / R(\omega) \right\} \quad (1.30)$$

#### (1) I領域について

$$G_I(j\omega) = \exp(-j\phi_L \theta \omega) / \left\{ (1+\lambda q) - \lambda q \exp(-j\phi_L \theta \omega) \right\} \quad (1.31)$$

となるから,

$$R(\omega) = \left\{ \cos \phi_L \theta \omega (1+\lambda q - \lambda q \cos \phi_L \theta \omega) - \lambda q \sin \phi_L \theta \omega \sin \phi_L \theta \omega \right\} / \left\{ (1+\lambda q - \lambda q \cos \phi_L \theta \omega)^2 + (\lambda q \sin \phi_L \theta \omega)^2 \right\} \quad (1.32)$$

$$I(\omega) = - \left\{ \sin \phi_L \theta \omega (1+\lambda q - \lambda q \cos \phi_L \theta \omega) + \lambda q \cos \phi_L \theta \omega \sin \phi_L \theta \omega \right\} / \left\{ (1+\lambda q - \lambda q \cos \phi_L \theta \omega)^2 + (\lambda q \sin \phi_L \theta \omega)^2 \right\} \quad (1.33)$$

#### (2) II領域について

$$G_{II}(j\omega) = \exp(-j\phi_L \theta \omega) \left\{ \lambda_r + (1+\lambda q - \lambda_r) \left( 1 + j \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right) \right\} / \left[ (1+\lambda q)^2 \left( 1 + j \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right) - \exp(-j\phi_L \theta \omega) \left\{ \lambda q \lambda_r + \lambda q (1+\lambda q - \lambda_r) \left( 1 + j \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right) \right\} \right] \quad (1.34)$$

となるから,

$$\zeta = 1 + \lambda q - \lambda_r \quad (1.35)$$

とおくと,

$$R(\omega) = \left[ (1+\lambda q)^2 \left\{ \left( (1+\lambda q) + \left( \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right)^2 \zeta \right) \cos \phi_L \theta \omega - \phi_b \theta \omega \sin \phi_L \theta \omega \right\} \right]$$



$$\begin{aligned}
& -\lambda_q \left\{ (1+\lambda_q)^2 + \left( \frac{\phi_b \theta \omega \zeta}{\lambda_r} \right)^2 \right\} \cos \phi_L' \theta \omega \Bigg/ \left[ \left\{ (1+\lambda_q)^2 - \lambda_q \zeta \left\{ \cos \phi_L \theta \omega \right. \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \sin \phi_L \theta \omega \right\} - \lambda_q \lambda_r \cos \phi_L \theta \omega \right\}^2 + \left\{ (1+\lambda_q)^2 \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right. \\
& \left. \left. - \lambda_q \zeta \left\{ \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \cos \phi_L \theta \omega - \sin \phi_L \theta \omega \right\} + \lambda_q \lambda_r \sin \phi_L \theta \omega \right\}^2 \right] \quad (1. 36)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I(\omega) = & - \left[ (1+\lambda_q)^2 \left\{ \left\{ (1+\lambda_q) + \left( \frac{\phi_b \theta \omega \zeta}{\lambda_r} \right)^2 \zeta \right\} \sin \phi_L' \theta \omega + \phi_b \theta \omega \cos \phi_L' \theta \omega \right\} \right. \\
& \left. - \lambda_q \left\{ (1+\lambda_q)^2 + \left( \frac{\phi_b \theta \omega \zeta}{\lambda_r} \right)^2 \zeta \right\} \sin \phi_L' \theta \omega \right] \Bigg/ \left[ \left\{ (1+\lambda_q)^2 - \lambda_q \zeta \left\{ \cos \phi_L \theta \omega \right. \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \sin \phi_L \theta \omega \right\} - \lambda_q \lambda_r \cos \phi_L \theta \omega \right\}^2 + \left\{ (1+\lambda_q)^2 \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right. \\
& \left. \left. - \lambda_q \zeta \left\{ \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \cos \phi_L \theta \omega - \sin \phi_L \theta \omega \right\} + \lambda_q \lambda_r \sin \phi_L \theta \omega \right\}^2 \right] \quad (1. 37)
\end{aligned}$$

(3) III領域について

$$G_{III}(S) = \lambda_s + \frac{(1-\lambda_s)^2}{(1-\lambda_s) + j\phi_b \theta \omega} \quad (1. 38)$$

となるから,

$$R(\omega) = \lambda_s + \frac{(1-\lambda_s)^3}{(1-\lambda_s)^2 + \phi_b^2 \theta^2 \omega^2} \quad (1. 39)$$

$$I(\omega) = - \frac{(1-\lambda_s)^2 \phi_b \theta \omega}{(1-\lambda_s)^2 + \phi_b^2 \theta^2 \omega^2} \quad (1. 40)$$

### 1. 2. 3 モーメント

攪拌槽の混合の度合を評価する方法の1つに積率あるいはモーメントによる方法がある<sup>1, 2, 11)</sup>。すなわちモデルの妥当性を実験値によって検証する場合に、滞留時間分布のモーメントによって行なうことができる。見掛け上の平均滞留時間 $\theta$ を基準とした $t=\theta$ のまわりの $n$ 次モーメント $\sigma_n$ は(1.41), (1.42)式で表わ

$$\sigma_n = \frac{\int_0^\infty E(t) (t-\theta)^n dt}{\int_0^\infty E(t) dt} \quad (1. 41)$$

$$\begin{aligned}
& = \frac{\sum_{i=0}^{n_T} E(t_i) (t_i - \theta)^n}{\sum_{i=1}^{n_T} E(t_i)} \quad (1. 42)
\end{aligned}$$

ここで,

$$\nu_n = \frac{\int_0^\infty E(t) t^n dt}{\int_0^\infty E(t) dt} \quad (1. 43)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{n_t} E(t_i) t_i^n}{\sum_{i=1}^{n_t} E(t_i)} \quad (1.44)$$

とおくと、

$$\sigma_1 = \nu_1 - \theta \nu_0 \quad (1.45)$$

$$\sigma_2 = \nu_2 - 2 \theta \nu_1 + \theta^2 \nu_0 \quad (1.46)$$

$$\sigma_3 = \nu_3 - 3 \theta \nu_2 + 3 \theta^2 \nu_1 - \theta^3 \nu_0 \quad (1.47)$$

$$\sigma_4 = \nu_4 - 4 \theta \nu_3 + 6 \theta^2 \nu_2 - 4 \theta^3 \nu_1 + \theta^4 \nu_0 \quad (1.48)$$

⋮

となり、一般に

$$\sigma_n = \nu_n - \binom{n}{1} \theta \nu_{n-1} + \binom{n}{2} \theta^2 \nu_{n-2} + \dots + (-1)^{n-1} \binom{n}{n-1} \theta^{n-1} \nu_1 + (-1)^n \binom{n}{n} \theta^n \nu_0 \quad (1.49)$$

と表わされる。ここで、 $\nu_0 = 1$ である。

したがって、正規化された時間 $\phi$ について $\phi = 1$ のまわりの2次、3次、4次モーメント $\mu_2, \mu_3, \mu_4$ は次式のようになる。

$$\mu_2 = \frac{\nu_2}{\theta^2} - 2 \frac{\nu_1}{\theta} + 1 \quad (1.50)$$

$$\mu_3 = \frac{\nu_3}{\theta^3} - 3 \frac{\nu_2}{\theta^2} + 3 \frac{\nu_1}{\theta} - 1 \quad (1.51)$$

$$\mu_4 = \frac{\nu_4}{\theta^4} - 4 \frac{\nu_3}{\theta^3} + 6 \frac{\nu_2}{\theta^2} - 4 \frac{\nu_1}{\theta} + 1 \quad (1.52)$$

また $\nu_n$ は伝達関数の式 $G(S)$ から次のように表わすことができる。

$$\nu_n = (-1)^n \lim_{S \rightarrow 0} \frac{d^n G(S)}{dS^n} \quad (1.53)$$

したがって、

$$\mu_2 = \frac{\lim_{S \rightarrow 0} \frac{d}{dS^2} G(S)}{\theta^2} + 2 \frac{\lim_{S \rightarrow 0} \frac{d}{dS} G(S)}{\theta} + 1 \quad (1.54)$$

$$\mu_3 = -\frac{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^3}{dS^3} G(S)}{\theta^3} - 3 \frac{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^2}{dS^2} G(S)}{\theta^2} - 3 \frac{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{dS} G(S)}{\theta} - 1 \quad (1.55)$$

$$\mu_4 = \frac{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^4}{dS^4} G(S)}{\theta^4} + \frac{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^3}{dS^3} G(S)}{\theta^3} + 6 \frac{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^2}{dS^2} G(S)}{\theta^2} + 4 \frac{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{dS} G(S)}{\theta} + 1 \quad (1.56)$$

と表わされる。これらの諸式から2次、3次、4次モーメントを求めることによって滞留時間分布の標準偏差，歪度（非対称性），尖鋭度を知ることができるので滞留時間分布の場合には（1.43）（1.44），（1.50），（1.51），（1.52）式を用い，伝達関数の場合には（1.54），（1.55），（1.56）式を用いて混合の度合を評価することができる。

### § 1.3 混合点を有するモデル

van de Vusse<sup>18)</sup>は攪拌槽内の混合過程を表示するモデルとして押し出し流れ、完全混合、死空間、短絡などの4つの現象を考慮した不完全混合モデルを提出した。第1.9図は攪拌槽内のフローパターンを示すものであるが、羽根の中心に混合作用の非常に激しい容積の無視小なる混合点を考え、そこを中心に流入流れを生成物の流出流れに關係する循環流 $q_1$ 、 $q_2$ とそれらに關係のない循環流 $q_3$ の3つのループで表示している。

フローパターンにしたがってモデルを作製すると第1.10図のように表わされる。流入流量を $F$ 、各ループの濃度を $C_1(S)$ 、 $C_2(S)$ 、 $C_3(S)$ 、 $C_4(S)$ 、 $C_5(S)$ 、 $C_6(S)$ 、 $C_7(S)$ 、各ループの滞留時間と渦拡散による混合過程を伝達関数 $G_1(S)$ 、 $G_2(S)$ 、 $G_3(S)$ 、 $G_4(S)$ 、 $G_5(S)$ で表わすと、次のような関係が得られる。

$$FC_1(S) + q_1 C_4(S) = (F + q_1) C_1(S) \quad (1.57)$$

$$C_2(S) = G_1(S) C_1(S) \quad (1.58)$$

$$C_4(S) = G_2(S) C_3(S) \quad (1.59)$$

$$C_5(S) = G_3(S) C_3(S) \quad (1.60)$$

$$C_6(S) = G_4(S) C_5(S) \quad (1.61)$$

$$C_7(S) = G_5(S) C_3(S) \quad (1.62)$$

$$(F + q_1) C_2(S) + q_2 C_6(S) + q_3 C_7(S) = (F + q_1 + q_2 + q_3) C_3(S) \quad (1.63)$$

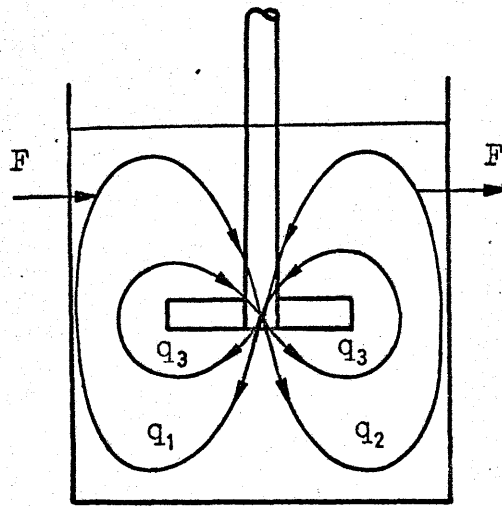
$$\frac{C_5(S)}{C_1(S)} = \frac{FG_1(S)G_3(S)}{q_1 G_1(S)G_2(S) + q_2 G_3(S)G_4(S) + q_3 G_5(S) - (F + Q)} \quad (1.64)$$

$$\equiv G(S) \quad (1.65)$$

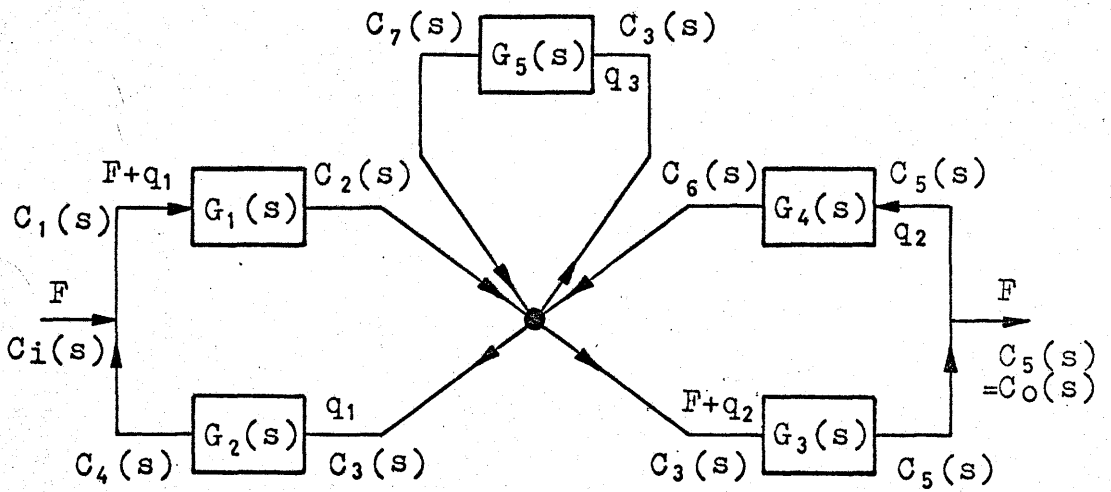
ここで、

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 \quad (1.66)$$

$G_1(S)$ 、 $G_2(S)$ 、 $G_3(S)$ 、 $G_4(S)$ 、 $G_5(S)$ をそれぞれ $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 、 $m_5$ 個の直列完全混合槽列モデルで、各ループ内の完全混合の滞留時間 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 、 $\tau_3$ 、 $\tau_4$ 、 $\tau_5$ と渦拡散によって生ずる軸方向の信号の伝達おくれと考えると、(1.67)～(1.71)式となる。



第1.9図 攪拌槽のフロー・パターン



第1.10図 Vusseのモデル

$$G_1(S) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_1}{m_1} S\right)^{m_1}} \quad (1.67)$$

$$G_2(S) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_2}{m_2} S\right)^{m_2}} \quad (1.68)$$

$$G_3(S) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_3}{m_3} S\right)^{m_3}} \quad (1.69)$$

$$G_4(S) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_4}{m_4} S\right)^{m_4}} \quad (1.70)$$

$$G_5(S) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_5}{m_5} S\right)^{m_5}} \quad (1.71)$$

そこで、簡単のためにモデルが左右対称であることを考え、3個のループの伝達関数 $G_1(S)$ 、 $G_2(S)$ 、 $G_3(S)$ 、 $G_4(S)$ 、 $G_5(S)$ について、

$$G_1(S)G_2(S) = G_3(S)G_4(S) = G_5(S) = G_1(S)G_3(S) \equiv G^*(S) \quad (1.72)$$

が成り立つと仮定する。槽全体の循環時間、その他について

$$\tau = \frac{V_{eff}}{F+Q} \quad (1.73)$$

$$\theta = \frac{V_{eff}}{F} \quad (1.74)$$

$$\alpha = \frac{Q}{F} \quad (1.75)$$

$$\beta = \frac{\tau}{m} = \frac{\theta'}{m(1+\alpha)} \quad (1.76)$$

において、ループの総括伝達関数  $G^*(S)$  を

$$G^*(S) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{m} S\right)^m} \quad (1.77)$$

と表わすと、(1.64), (1.65) 式は

$$G(S) = \frac{C_o(S)}{C_i(S)} = \frac{F G^*(S)}{(F+Q) - Q G^*(S)} \quad (1.78)$$

$$= \frac{1}{(1+\alpha) \left\{ 1 + \frac{\theta'}{m(1+\alpha)} S \right\}^m - \alpha} \quad (1.79)$$

$$= \frac{1}{(1+\alpha) (1+\beta S)^{m-\alpha}} \quad (1.80)$$

となる。

### 1.3.1 滞留時間分布

(1.78), (1.79), (1.80) 式を逆変換すると流入濃度が  $\delta$  一関数的に変化した時の流出濃度の変化、すなわち滞留時間分布  $E(t)$  が求められる。見掛け上の平均滞留時間  $\theta$  に関する無次元時間  $\phi$  を考えると、滞留時間分布  $E(\phi)$  は (1.81), (1.82), (1.83) 式と表わされる。

$$E(\phi) = \frac{\theta}{\theta'} \left( \frac{1+\alpha}{\alpha} \right)^{(m-1)/m} \exp(-\xi_2 \frac{\theta}{\theta'} \phi) \sum_{i=0}^{m-1} \exp(\xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \cos \frac{2\pi i}{m}) \cdot \left\{ \cos \left( \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} + \frac{2\pi i}{m} \right) \right\} \quad (1.81)$$

$$\xi_1 = m(1+m) \left( \frac{\alpha}{1+\alpha} \right)^{1/m} \quad (1.82)$$

$$\xi_2 = m(1+\alpha) \quad (1.83)$$

また  $\delta$ -応答以外にステップ応答 (Step-Response)  $S(\phi)$ , ランプ応答 (Ramp Response)  $R(\phi)$ , パラボリック応答 (Parabolic-Response)  $P(\phi)$  について表示すると, (1.84), (1.85), (1.86) 式となる。

$$S(\phi) = 1 - \left( \frac{1+\alpha}{\alpha} \right)^{(m-1)/m} \exp(-\xi_2 \frac{\theta}{\theta'} \phi) \sum_{i=0}^{m-1} \left\{ \left\{ \xi_2 \cos \left( \frac{2\pi i}{m} + \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) - \xi_1 \cos \left( \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) \right\} / \exp(-\xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \cos \frac{2\pi i}{m}) \left\{ (\xi_1 \cos \frac{2\pi i}{m} - \xi_2)^2 + (\xi_1 \sin \frac{2\pi i}{m})^2 \right\} \right\} \right\} \quad (1.84)$$

$$R(\phi) = \frac{\theta'}{\theta} \left\{ \phi - 1 + \left( \frac{1+\alpha}{\alpha} \right)^{(m-1)/m} \exp(-\xi_2 \frac{\theta}{\theta'} \phi) \sum_{i=0}^{m-1} \left\{ \left\{ \xi_1^2 \cos \left( \frac{2\pi i}{m} - \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) + \xi_2^2 \cos \left( \frac{2\pi i}{m} + \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) - 2\xi_1 \xi_2 \cos \left( -\xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) \right\} / \exp(-\xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \cos \frac{2\pi i}{m}) \cdot \left\{ (\xi_1 \cos \frac{2\pi i}{m} - \xi_2)^2 + (\xi_1 \sin \frac{2\pi i}{m})^2 \right\}^2 \right\} \right\} \quad (1.85)$$

$$P(\phi) = \left( \frac{\theta'}{\theta} \right)^2 \left[ 1 - \left\{ (m-1) + 2m \frac{\theta}{\theta'} \phi (1+\alpha) \right\} / 2m(1+\alpha) + \frac{1}{2} \left( \frac{\theta}{\theta'} \right)^2 \phi^2 + \left( \frac{1+\alpha}{\alpha} \right)^{(m-1)/m} \exp(-\xi_2 \frac{\theta}{\theta'} \phi) \sum_{i=0}^{m-1} \left\{ \left\{ \xi_1^3 \cos \left( \frac{4\pi i}{m} - \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) - 3\xi_1^2 \xi_2 \cos \left( \frac{2\pi i}{m} - \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) - \xi_2^3 \cos \left( \frac{2\pi i}{m} + \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) + 3\xi_1 \xi_2^2 \cos \left( \xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \sin \frac{2\pi i}{m} \right) \right\} / \exp(-\xi_1 \frac{\theta}{\theta'} \phi \cos \frac{2\pi i}{m}) \cdot \left\{ (\xi_1 \cos \frac{2\pi i}{m} - \xi_2)^2 + (\xi_1 \sin \frac{2\pi i}{m})^2 \right\}^3 \right\} \right] \quad (1.86)$$



### 1. 3. 2 ボード線図

(1.78), (1.79) (1.80) 式を周波数解析する場合, 伝達関数の式の  $S$  に  $S = j\omega$  を代入すると,

$$G(S) = 1 / \left\{ (1+\alpha) \left\{ 1 + j \frac{\theta}{m(1+\alpha)} \omega \right\}^m - \alpha \right\} \quad (1.87)$$

$$= 1 / \left\{ (1+\alpha) (1 + j\beta\omega)^m - \alpha \right\} \quad (1.88)$$

となる, (1.87) 式を実数部と虚数部に分けてゲイン, 位相, 周波数応答の式  $I(\phi)$  を求めると,

$$\begin{aligned} [A.R.] = & m^m \alpha (1+\alpha)^{m-1} / \alpha \left[ \left\{ m^2 (1+\alpha)^2 + \theta'^2 \omega^2 \right\}^{m/2} \cos \left\{ m \tan^{-1} \frac{\theta' \omega}{m(1+\alpha)} \right\} \right. \\ & \left. - m^m \alpha (1+\alpha)^{m-1} \right]^2 + \left[ \left\{ m^2 (1+\alpha)^2 + \theta'^2 \omega^2 \right\}^{m/2} \sin \left\{ m \tan^{-1} \frac{\theta' \omega}{m(1+\alpha)} \right\} \right]^2 \Bigg]^{1/2} \quad (1.89) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [P.S.] = & -\tan^{-1} \left\{ m^2 (1+\alpha)^2 + \theta'^2 \omega^2 \right\}^{m/2} \cdot \sin \left\{ m \tan^{-1} \frac{\theta' \omega}{m(1+\alpha)} \right\} / \left[ \left\{ m^2 (1+\alpha)^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \theta'^2 \omega^2 \right\}^{m/2} \cdot \cos \left\{ m \tan^{-1} \frac{\theta' \omega}{m(1+\alpha)} \right\} - m^m \alpha (1+\alpha)^{m-1} \right] \quad (1.90) \end{aligned}$$

$$I(\phi) = [A.R.] \sin \{ \theta \omega \phi + [P.S.] \} \quad (1.91)$$

となり,  $\theta'$ ,  $m$ ,  $\alpha$  がわかれば (1.89), (1.90), (1.91) 式,  $\beta$  がわかれば (1.76) 式を用いてボード線図, 周波数応答を求めることができる。

### 1. 3. 3 モーメント

伝達関数の (1.88) 式について 2 次, 3 次, 4 次モーメントを求めると, (1.92), (1.93) (1.94) 式のようになる。

$$\mu_2 = (1+\alpha)\beta^2 m(m+2\alpha m+1)/\theta^2 - 2(1+\alpha)\beta m/\theta + 1 \quad (1.92)$$

$$\begin{aligned} \mu_3 = & \left\{ -(1+\alpha)^3 \beta^3 m(m+1)(3m-2) - 4\alpha(1+\alpha)^2 \beta^3 m(m-1) - \alpha^2(1+\alpha) \beta^3 m(m-1) \right. \\ & \left. (m-2) - 4(1+\alpha)^4 \beta^3 m^2(m+1) + 8\alpha(1+\alpha)^3 \beta^3 m^2 + 4\alpha^2(1+\alpha)^2 \beta^3 m^2(m-1) \right\} / \theta^3 \\ & - 3(1+\alpha) \beta^2 m(m+2\alpha m+1)/\theta^2 + 3(1+\alpha)\beta m/\theta - 1 \quad (1.93) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_4 = & \left\{ 3(1+\alpha)^3 \beta^4 m(m+1)(m-1)(3m-2) - 4\alpha(1+\alpha)^2 \beta^4 m(m-1)(2m-3) \right. \\ & - \alpha^2(1+\alpha) \beta^4 m(m-1)(m-2)(m-3) - 4(1+\alpha)^4 \beta^4 m^2(m+1)(m-1) \\ & + 4\alpha^2(1+\alpha)^2 \beta^4 m^2(m-1)^2 - 12(1+\alpha)^5 \beta^4 m^3(m+1) + 4\alpha^2(1+\alpha)^2 \beta^4 m^2(m-1) \\ & (m-2) - 8(1+\alpha)^4 \beta^4 m^2(m+1)(3m-2) + 40\alpha(1+\alpha)^3 \beta^4 m^2(m-1) \\ & + 4\alpha^2(1+\alpha)^2 \beta^4 m^2(m-1)(m-2) + 32(1+\alpha)^5 \beta^4 m^3(m+1) - 40\alpha(1+\alpha)^4 \beta^4 m^3 \\ & \left. - 20\alpha^2(1+\alpha)^3 \beta^4 m^3(m-1) \right\} / \theta^4 + \left\{ 4(1+\alpha)^3 \beta^3 m(m+1)(3m-2) - 4\alpha(1+\alpha)^2 \beta^3 \right. \\ & m(m-1) - \alpha^2(1+\alpha) \beta^3 m(m-1)(m-2) - 4(1+\alpha)^4 \beta^3 m^2(m+1) + 8\alpha(1+\alpha)^3 \\ & \left. \beta^3 m^2 + 4\alpha^2(1+\alpha)^2 \beta^3 m^2(m-1) \right\} / \theta^3 + 6(1+\alpha) \beta^2 m(m+2\alpha m+1)/\theta^2 \\ & - 4(1+\alpha)\beta m/\theta + 1 \quad (1.94) \end{aligned}$$

したがってVusseのモデルを解析しそれをモーメントについて考察する場合には、未知の因子 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$ の値がわかれば(1.92), (1.93), (1.94)式から計算することができる。

## § 14 結 言

攪拌槽の混合の静特性および動特性をモデルによって解析し、考察することができる。攪拌槽内の流動状態を考えると槽の中心に完全混合と見なせる混合作用の非常に激しい乱流領域とその囲りに押し出し流れと見なせる層流域が存在することがわかったので、それらの領域以外に停滯域、固体的回転渦の領域、短絡などの異常現象を用いてモデルを作成した。このモデルは流動状態を考えて3つのレイノルズ数範囲に大別することができ、それらは滞留時間分布、ポート線図、滞留時間分布のモーメントなどによって解析することができる。モーメントによる混合作用の評価として2次モーメントの分散に関する報告はあるが、3次、4次モーメントの報告はない。複雑な流動状態の攪拌槽でトレーサー応答の実験を行ない、滞留時間分布から2次、3次、4次モーメントを計算する場合には次数が高くなるにしたがって誤差が大きくなる。しかしながら、滞留時間分布から槽内の混合過程を評価する場合には2次モーメント以外に3次、4次モーメントについても調べた方が混合現象を明確に把握できるだろう。モーメントの解析は連続操作によるものであるが、槽内に適当な検出点を定めれば同様の方法で回分操作についても解析することができる。また混合領域を有するモデルと比較するために、混合点を有すると仮定したVusseのモデルについても同様に解析することができる。実際に両者のモデルを解析するには、モデル中の未知の因子の値を知らなければならぬので、第2章でそれらの混合特性値について論ずる。

## 第1章 使用記号

$C_1(S), C_0(S)$	流入流, 流出流の濃度のラプラス変換量	$[g \cdot sec/cm^3]$
$C_1(S), C_2(S), C_3(S)$	各点の濃度のラプラス変換量 (第 1.5 図第 1.6	$[g \cdot sec/cm^3]$
$C_4(S), C_5(S), C_6(S)$	図, 第 1.7 図, 第 1.8 図, 第 1.10 図参照)	
$C_7(S)$		
$d$	羽根径	$[cm]$
$E(t)$	時間 $t$ に関する滞留時間分布	$[sec^{-1}]$
$E(\phi)$	無次元時間 $\phi$ に関する滞留時間分布	$[-]$
$F$	流入流量	$[cm^3/sec]$
$F_S$	短絡量	$[cm^3/sec]$
$G(S)$	伝達関数	$[-]$
$G_1(S), G_I(S), G_{II}(S)$	各領域あるいは各ループの伝達関数	$[-]$
$G_2(S), G_3(S), G_4(S)$		
$G_5(S)$		
$G_I(S), G_{II}(S), G_{III}(S)$	I, II, III, 領域の伝達関数 ((1.17), (1.21) (1.27) 式参照)	$[-]$
$G^*(S)$	総括伝達関数	$[-]$
$I(\phi)$	周波数応答	$[-]$
$I(\omega)$	伝達関数の虚数部	$[-]$
$j$	虚数単位	$[-]$
$m$	槽列モデルの槽数	$[-]$
$m_1, m_2, m_3, m_4, m_5,$	各ループの槽列モデルの槽数 ((1.67) ~ (1.71) 式参照)	$[-]$
$N_{Re}$	レイノルズ数 ( $= n_i d^2 / \eta$ )	$[-]$
$n$	次数	$[-]$
$n_i$	羽根の回転数	$[sec^{-1}]$
$n_t$	分割数	$[-]$
$Q$	全循環流量	$[cm^3/sec]$

$q$	押し出し流れ領域の循環流量	$[cm^3/sec]$
$q_1, q_2, q_3$	各ループの循環流量 (第 1.10 参照)	$[cm^3/sec]$
$R_b$	完全混合領域	$[-]$
$R_c$	固体的回転渦領域	$[-]$
$R_d$	死空間領域	$[-]$
$R'_d$	流出流れに関する死空間領域 (第 1.5 図参照)	$[-]$
$R''_d$	フイード・バック流れに関する死空間領域 (第 1.5 図参照)	$[-]$
$R_P$	押し出し流れ領域	$[-]$
$R'_P$	流出流れに関する押し出し流れの領域 (第 1.5 図参照)	$[-]$
$R''_P$	フイード・バック流れに関する押し出し流れ の領域 (第 1.5 図参照)	$[-]$
$R(\phi)$	ランプ応答	$[-]$
$R(\omega)$	伝達関数の実数部	$[-]$
$r$	物質交換量	$[cm^3/sec]$
$S$	ラプラス変換のパラメータ	$[sec^{-1}]$
$S(\phi)$	ステップ応答	$[-]$
$T_b$	$=V_b/r$	$[sec]$
$T_L$	$=T'_L + T''_L$	$[sec]$
$T'_L$	流出流れに関する押し出し流れの領域のおく れ時間 ( $=V_P/2(F+q)$ )	$[sec]$
$T''_L$	フイード・バック流れに関する押し出し流れ の領域のおくれ時間 ( $=V_P/2q$ )	$[sec]$
$t$	時間	$[sec]$
$V$	全容積	$[cm^3]$
$V_b$	完全混合領域の容積 (邪魔板なしの場合)	$[cm^3]$
$V_d$	停滞域あるいは死空間領域の容積	$[cm^3]$
$V_P$	押し出し流れの領域の容積	$[cm^3]$

$\alpha$	$=Q/F$	[—]
$\beta$	$=\tau/m = \theta'/m(1+\alpha)$	[—]
$\zeta$	$=1+\lambda q-\lambda_r$	[—]
$\eta$	動粘度	[ $cm^2/sec$ ]
$\theta$	見掛け上の平均滞留時間 ( $=V/F$ )	[sec]
$\theta$	平均滞留時間 ( $=V_{eff}/F$ )	[sec]
$\lambda_q$	$=q/F$	[—]
$\lambda_r$	$=r/F$	[—]
$\lambda_s$	$=Fs/F$	[—]
$\mu_n$	正規化されたn次モーメント	[—]
$\nu_n$	$= \int_0^\infty E(t) t^n dt / \int_0^\infty E(t) dt$	[ $sec^n$ ]
$\xi_1$	$=m(1+m) \{ \alpha / (1+\alpha) \}^{1/m}$	[—]
$\xi_2$	$=m(1+\alpha)$	[—]
$\sigma_n$	n次モーメント	[ $sec^n$ ]
$\tau$	$=V_{eff}/F+Q$	[sec]
$\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$	各ループの滞留時間 ((1.67)~(1.71)式参照)	[sec]
$\phi$	無次元時間 ( $=t/\theta$ )	[—]
$\phi_L$	$=T_L/\theta = \phi'_L + \phi''_L$	[—]
$\phi'_L$	$=T'_L/\theta$	[—]
$\phi''_L$	$=T''_L/\theta$	[—]
$\psi_b$	$=V_b/V$	[—]
$\omega$	周波数	[ $sec^{-1}$ ]

## 第1章 引 用 文 献

- 1 井上, 佐藤: 化学工学, 29, 518 ( 1965 )
- 2 Klinkenberg A.& Knoll, W.: Chem. Eng. Sci., 23, 175 ( 1968 )
- 3 永田, 山本, 氏原: 化学工学, 23, 130 ( 1959 )
- 4 佐藤, 谷山: 化学工学, 29, 38 ( 1965 )
- 5 高松, 沢田: 化学工学協会第30年会要旨集, P. 483 ( 1965 )
- 6 高松, 沢田: 化学工学協会第31年会要旨集, P. 473 ( 1966 )
- 7 高松, 長谷川, 沢田: 化学工学協会北陸大会要旨集, P. 49 ( 1966 )
- 8 高松, 長谷川, 沢田: 化学工学協会第32年会要旨集第2分冊, P. 47 ( 1967 )
- 9 高松, 沢田: 化学工学, 30, 1025 ( 1966 )
- 10 高松, 長谷川, 沢田: 制御工学, 11, 9 ( 1967 )
- 11 谷山: 京都大学学位論文 ( 1965 )
- 12 山本: 京都大学学位論文 ( 1961 )
- 13 山本, 永田: 化学工学, 26, 500, 510 ( 1962 )
- 14 山本: 化学工学, 27, 597 ( 1963 )
- 15 山本: 化学工学協会第29年会要旨集, P. 209 ( 1964 )
- 16 山本: 最近の化学工学, P. 21, 丸善 ( 1964 )
- 17 山本: 化学工学協会第4回総合シンポジウム要旨集, P. 108 ( 1965 )
- 18 van de Vusse: Chem. Eng. Sci., 17, 507 ( 1962 )

## 第 2 章 混 合 特 性

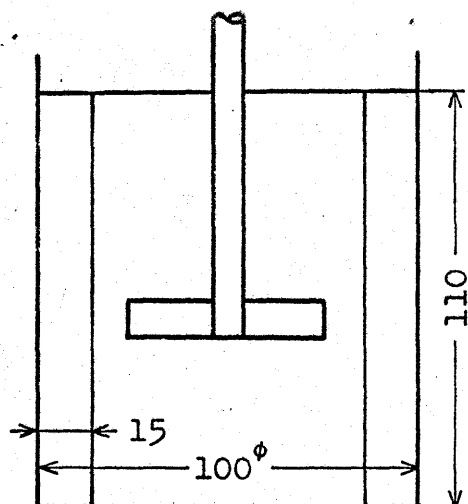
### § 2.1 緒 言

攪拌槽内の流動状態は三次元の流れで非常に複雑なために流体力学的な基礎解析方法をそのまま適用することは不可能に近い。そのために現象論的に観察したり、測定したりして見掛け上の因子によって流動状態が表示されるようになることが多いだろう。槽内の流動状態としては槽内の流速分布、羽根からの吐出流量、循環流量、所要動力、散逸エネルギー、混合時間、有効容積、乱流拡散係数あるいは粘性流体のせん断力、拡大収縮の強さなどのような混合特性が考えられる。攪拌槽内で種々のプロセスが行なわれる場合には、槽内の混合現象が混合および反応の静特性、動特性に大きな影響を及ぼすので、モデルによって攪拌槽の設計や操作を行なう場合これらの特性値が定量的に考察されなければならない。攪拌槽内の流速分布を測定した Metzner ら<sup>12)</sup>や永田ら<sup>14)</sup>の研究など槽内流動に関して多数の研究結果が報告されているが、工学的にみて有効に流動特性を把握するにはなお広範囲な装置条件についてデータが必要となる。すなわち攪拌槽による混合および反応のプロセスをモデルによって解析するためには混合特性、すなわち混合領域、循環流量、物質交換量、槽全体の循環流量、混合時間などの値を予知しなければならない。第2章ではこれらの混合特性値の測定方法とその結果について論ずる<sup>24,25)</sup>

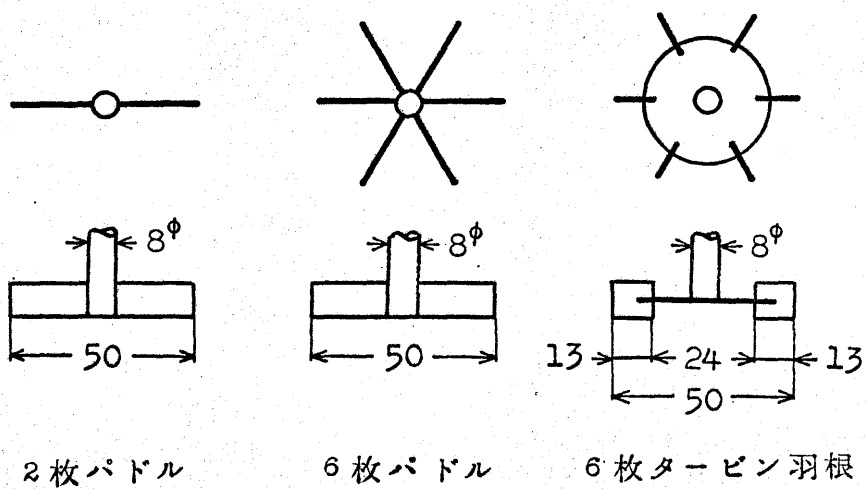
### § 2.2 実験装置および実験方法

実験装置は第2.1図に示すように槽径100mmの円筒形攪拌槽を用い、邪魔板は15mmの平板を4枚、攪拌羽根は第2.2図に示すような $d/D = 1/2$ の平板の2枚パドル、6枚パドル、6枚タービン羽根の3種類で行なっている。実験の操作条件は $NRe = 20 \sim 10^4$ の範囲で第2.1表のような回転数と粘度を用いている。





第 2.1 図 円筒形攪拌槽



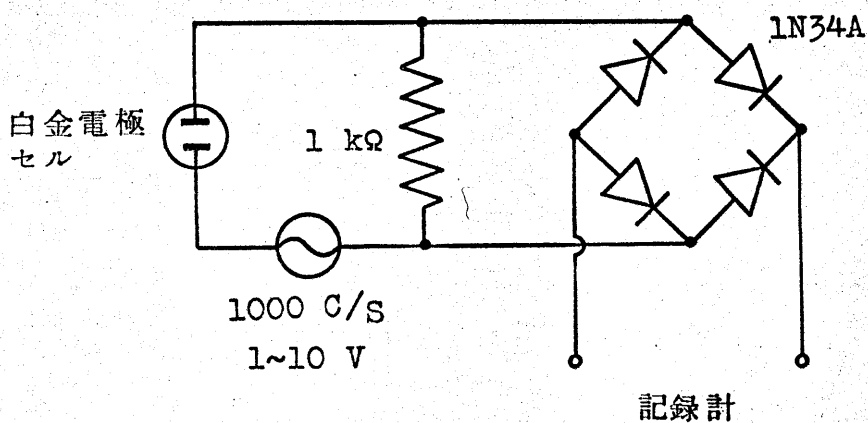
第 2.2 図 攪拌羽根

第 2.1 表 実験の操作条件

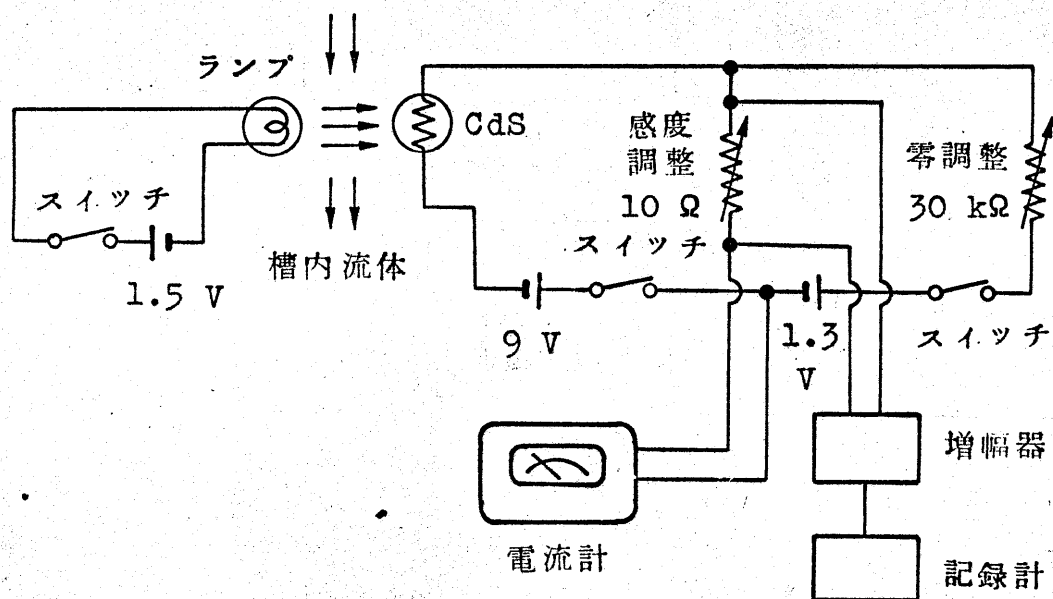
NRe	N	$\mu$
20	48 ~ 96	100 ~ 200
50	48 ~ 180	40 ~ 150
100	48 ~ 240	20 ~ 100
200	48 ~ 240	10 ~ 50
500	48 ~ 240	4 ~ 20
$10^3$	48 ~ 240	2 ~ 10
$10^4$	240	1

攪拌溶液は水あるいは水あめ、C・M・C., ナトロゾール (Hydroxy Ethyl Cellulose : Natrosol 250 HR) などの増粘剤を用いた高粘性水溶液を使用している。微粒子を投入して循環時間を測定する場合には、追跡粒子として綿の小片あるいは粘性溶液の比重と等しくするために鉄粉をうめ込んだ径 1~2mm の球状のゴムの粒子を使用したり、逆に攪拌溶液に食塩を溶かして追跡粒子との比重差を少なくするように調節している。トレーサとして濃厚溶液を注入し、それらの混合過程を連続的に検出する方法としては次の 2 つの方法で行なっている。白金電極による伝導度を測定する場合には、注入トレーサとして食塩の濃厚溶液を用い、攪拌溶液のバック・グラウンド (Back - Ground) を下げるために蒸留水あるいはイオン交換された水あめ水を用いている。比色計による測定の場合には、トレーサとして染料あるいは墨汁の濃厚溶液を用い、攪拌溶液は透明であればよいので水道水あるいは比較的安価な C・M・C., ナトロゾールの水溶液で測定している。

検出装置は第 2.3 図に示すような白金電極による伝導度を増巾させ連続的に記録する方法と第 2.4 図に示すような 1.5 V のランプと CdS 光導電セルの間を流れる溶液の不透明度を増巾させる方法である。CdS 光導電セルはナショナルの 2 PT 13 (最大部直径 5.0 mm, パルプ直径 4.85 mm, 受光部直径 3 × 7 mm, 高さ 17 mm, 有効受光面積 12 mm<sup>2</sup>) のものを用いている。検出セルは白金電極の場合も同じであるが、でき得るかぎり精度が高く槽内に検出セルを挿入しても流動状態に影響を及ぼさないような細いセルが望ましい。その上検出用 CdS セルの場合には、ランプの光が散乱しないようにしなければならない。第 2.5 図 (a) は径 12 mm のエンピの管にランプと CdS 光

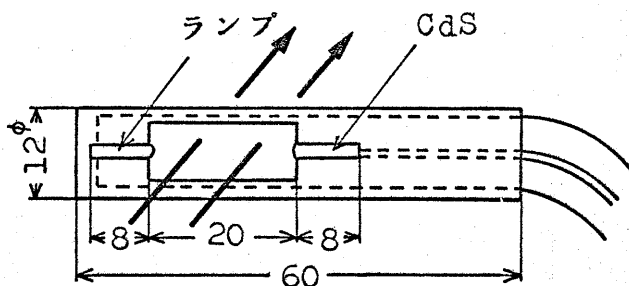


第2.3図 伝導度計の配線図

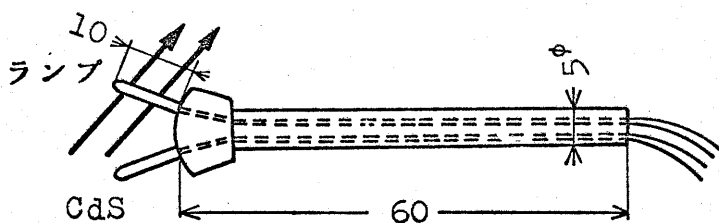


第2.4図 光電比色計の配線図

導電セルが向い合うようにして取り付け、その間を流体が通過するようにしている。この場合にはランプの光が四方に散乱するのを防ぐことができるが、流体がCdSの検出セルの中を通過し易い方向に向けて置かなければならない。



(a)



(b)

## 第 2.5 図 CdS 検出セル

流動状態が比較的整然とした層流状態では第 2.5 図の (a) のような CdS の検出セルが適当であるが、あらゆる方向の流れから成る複雑な流動状態、すなわち乱流状態では検出セルの向け方が難しい。そこで、第 2.5 図の (b) のようなランプと CdS 光導電セルを露出させて約  $45^\circ$  に向けた検出セルを用いる方が望ましくなる。実際には (a) と (b) の両方の検出セルを用い、それらの方向を種々変えたり、槽の上あるいは横から挿入して検出、測定をしてそれらの結果から最も適当な値を得るようにしている。高濃度のトレーサ溶液を  $\delta$ -関数的 (インパルスの) に注入するには

約 1 cc (槽容積の約 0.1 % の微量) をほぼ瞬間的と考えられる 1 秒前後で注入している。注入方法として注射器による方法が多数報告されているが、注射器を用いると針からの吐出力のために槽内の流体 (理想的には槽内流体の流線) にトレーサを静かに注入することができない。そこで、径 5 mm 程度の細いガラス管にトレーサを吸い上げて静かに注入している。

## § 2.3 混 合 領 域

### 2.3.1 混合領域の定義と測定方法

混合作用が槽全体に一樣に及び混合状態も槽全体が全く同じである場合の混合の静特性、動特性を考えるには何か 1 個の簡単なモデルによって置き換えて解析することができるので、槽内に種々の混合領域を考えてモデル化する必要がなくなる。しかしながら、実際には攪拌槽内にトレーサを投入して観察すると非常に複雑な流動状態を示し、混合作用も槽全体が一樣でない。混合は物質移動であり、流体の物質移動は拡散と流体の運動すなわち分子拡散と乱れあるいは強制対流の混合との組み合わせから成る。自然によって行なわれる分子拡散は混合作用が小さく分子の規模の対流であり、混合作用を大きくするために強制的に流体に運動を与えると流動が激しくなり乱れが発生する。乱れは渦の大きさと速度との積であることから低速度で長い距離を移動する場合と高速度で短距離を移動する場合とは同じ移動の容量になると考えられる。そのような乱流状態は粘度、速度、速度変動の回数が相互に関係する。したがって、層流状態であれば物質移動係数は液の分子の動粘度に比例し、激しい乱流状態では乱流動粘度に比例する。拡散係数を  $\epsilon$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向の流れの速度成分を  $V_x$ 、 $V_y$ 、 $V_z$  とすると槽内の混合過程は移動現象論的に拡散の項で次式のように表わされる。<sup>29)</sup>

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \epsilon \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} - \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (V_x C) + \frac{\partial}{\partial y} (V_y C) + \frac{\partial}{\partial z} (V_z C) \right\} \quad (2.1)$$

槽内は各部分によって第 1 項の拡散あるいは第 2 項の対流による混合作用が異なってくる。すなわち低レイノルズ数域では全体的に層流状態であって停滞部分も発達している。レイノルズ数が上昇すると乱流状態となるが、それと同時に固体的回転渦が発達し、短絡現象も生ずる。したがって、攪拌槽を第 1.5 図のようなモデルで表示したのであるが、このモデルを解析する場合には各レイノルズ数に対する各領域の容積と短絡量を知らなければならない。そこで、各領域と短絡を次のように考え、それらの測定を行なっている。

### (1) 停滞域あるいは死空間領域

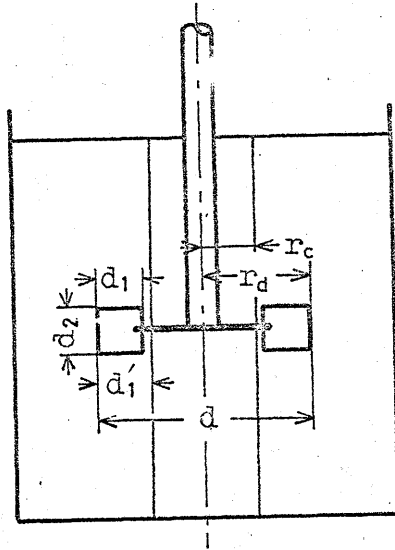
これは、高粘性溶液の低レイノルズ数の場合、主として攪拌槽の液面および底付近に生ずるが、全体的に流れが停滞してほとんど流動することなく囲りの領域と物質交換を行わず、分子拡散によつての混合作用を受けると考えられる領域である。すなわち、(2.1)式の第1項の分子拡散のみが支配的な影響を及ぼすと考えられる領域である。この領域の測定方法はこの領域内に投入した追跡粒子がほとんど挙動せず停滞してしまうことやトレーサを注入して領域内に挿入した検出セルによつてその応答を調べても全く混合作用が認められないことなどからこの領域の大体の形状、容積を測定することができる。

### (2) 固体的回転渦領域

邪魔板を用いない場合には、レイノルズ数が上昇すると円周接線方向の速度成分 $V_t$ によつて攪拌軸を中心に半径方向に固体的回転渦の領域が発達する。その領域の流体は攪拌羽根とほぼ同一の角速度 $n\omega$ で回転する強制渦部であり、外部との混合作用が全く悪い領域である。その半径を $r_c$ とすると $r_c$ は羽根の半径 $r_0$ よりも常に小さく、 $r \leq r_c$ なる半径の範囲では $V_t$ は $r$ の増加と共に直線的に増加して近似的に次式が成り立つ。

$$V_t = \bar{r} \cdot n\omega \quad (2.2)$$

(2.1)式について考えると、第2項の対流による混合作用が非常に弱く、第1項の乱流拡散による混合作用が支配的となり、他の領域との物質交換はほとんど行なわれぬ。したがって、槽全体としての混合作用は有効容積を減少させることになり、一種の停滞域あるいは死空間領域と同じように考えることができる。これに関しては上和野ら<sup>13)</sup>は固体的回転渦の領域を含めて槽全体の混合時間はこの領域を除いた領域の混合時間の2~3倍となると報告している。このような領域の測定方法は攪拌軸の近辺にトレーサを注入すると軸を中心としたある領域のみが着色されたままかなりの時間を経過することや追跡粒子を投入すると攪拌軸を中心に円周方向にぐるぐる挙動することなどからその円柱状の半径を測定すると固体的回転渦の大体の領域を知ることができる。また第2.6図に示すような羽根の長さ $d$ 、羽根板長さ $d_1$ 、巾 $d_2$ のタービン羽根について考えてみる。羽根板長さ $d_1$ のみを変えて所要動力を測定すると、 $d_1$ の増加と共に動力は大きくなるが、 $d_1 \geq d_2$ では所要動力がほとんど一定となり羽根の長さ $d$ 、巾 $d_2$ のパドルの動力と等しくなるので、このようにして所要動力から $r_c$ を求め固体的回転渦の領域を知ることができる。

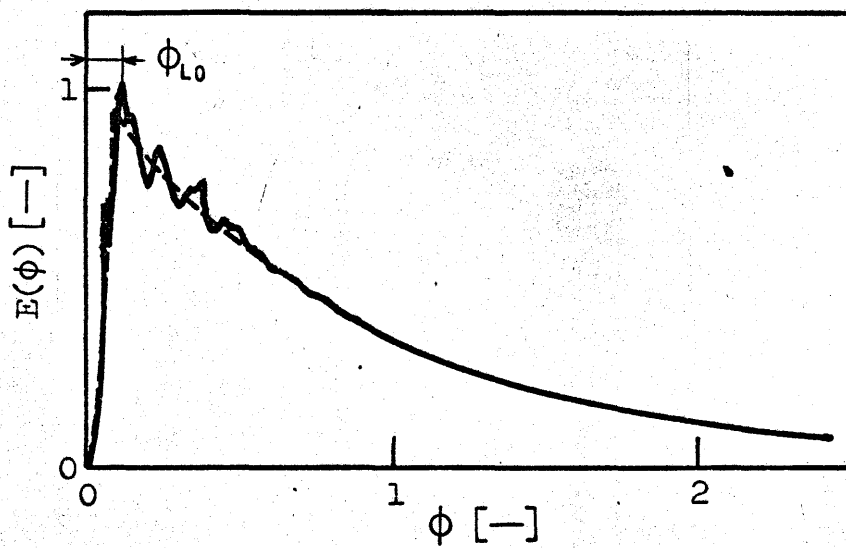


第 2.6 図 固体的回転渦の領域の測定

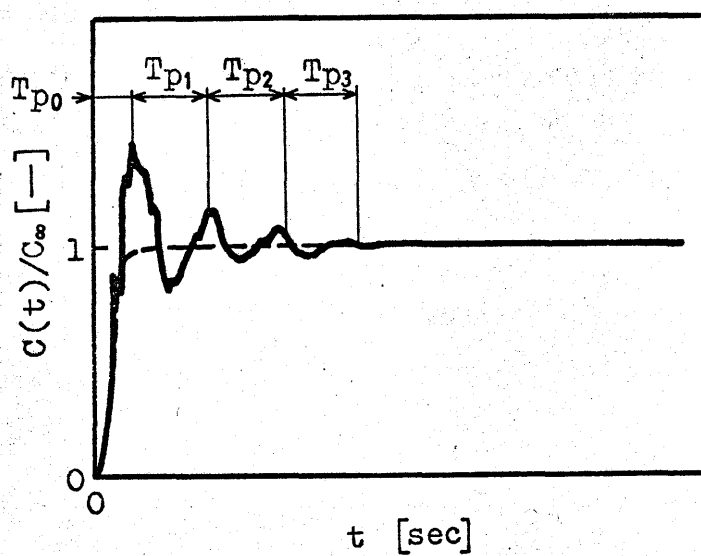
### (3) 完全混合領域

レイノルズ数  $N_{Re}=50\sim100$  以上では完全混合の現象が攪拌作用に重要な関係をもつようになる。原田<sup>7)</sup>は完全混合の状態を槽内に任意のひろがりをもつ空間、すなわち空間の最小規模は分子の大きさまで細分化することはできないので空間内の分子数が 1 つの統計事象を形成する程度に大きいと考え、この空間内の濃度、温度、その他の物理的諸量がこの空間の規模に無関係に均一な状態を意味すると言っている。筆者はこのような完全混合領域を次のように考え、測定している。

$N_{Re}\geq 5\times 10^3$ ，見掛け上の平均滞留時間  $\theta \doteq 200$  秒の邪魔板付きの攪拌槽でトレーサ応答の実験を行なうと第 2.7 図のような滞留時間分布が得られる。この滞留時間分布に沿ってそれに近似し得るようななめらかな曲線（破線）を描いた場合、その曲線がピークに到達するまでの立ち上がりの曲線はもとの滞留時間分布の立ち上がりの曲線の接線にほとんど一致し、なおかつピークに到達するまでの時間  $\phi L_0$  が見掛け上の平均滞留時間に比べて微小であり、全体的に完全混合の場合の  $E(\phi) = e^{-\phi}$  にほぼ近似することがわかる。またパルス応答の実験によってポート線図を描いたり、滞留時間分布から得られるモーメントすなわち平均値，分散，歪度，尖鋭度などの値を検討しても同様に完全混合に近似することがわかる。種々の実験で検討した結果滞留時間分布のピークまでの到達時間  $\phi L_0$  が  $\phi L_0 \doteq 0.03$  以内ならば、滞留時間分布，ポート線図，モーメントな



第 2.7 図 連続操作によるインパルス応答曲線



第 2.8 図 回分操作によるインパルス応答曲線



どは完全混合のそれらにほぼ一致することが確かめられる。そこで、そのような完全混合と見なせる混合状態の流入、流出量を零すなわち回分操作で羽根の近辺にトレーサをインパルス的に注入し、種々の位置に挿入した検出用セルによって応答を連続的に記録すると第2.8図のような $C(t)/C_{\infty}$ の曲線が得られる。ここで、 $C_{\infty}$ は長時間後の最終濃度である。 $C(t)/C_{\infty}$ の曲線の $T_{P0}$ を検討すると、 $T_{P0} \approx 5$ 秒以内となることがわかる。

回分操作で種々の位置のインパルス応答を検出し、 $C(t)/C_{\infty}$ 曲線の $T_{P0} \approx 5$ 秒以内の位置でしかも $C(t)/C_{\infty} = 1$ に到達する時間が比較的小さい場合の位置を調べることによって完全混合領域と見なし得る領域を知ることができる。

追跡粒子を投入してその挙動から完全混合の領域を測定する場合、完全混合の領域では羽根から吐出された粒子が攪拌軸を中心に水平方向あるいは槽壁にあたって上下方向に整然とした循環流として流動するのではなく流速の非常に速い不規則な激しい挙動を行なうので、そのような領域を直接に観察したり、写真撮影による粒子の流跡を検討することによって推算することができる。

完全混合と見なし得る乱流領域は羽根を中心に発達するので、以上のことをまとめると次のようになる。<sup>23)</sup>

- (i) 槽内の種々の位置に数本の検出セル、すなわち伝導度法の場合には白金電極の検出セル、比色法の場合には $CaS$ の検出セルを挿入し、羽根の中心にトレーサをインパルス的に注入した時の応答曲線を連続的に検出し、その応答曲線が完全混合の曲線にほとんど一致するような曲線を示す位置でしかも再現性が十分に有る位置である。またその領域の任意の位置に直接トレーサを注入した時、その領域内では全て瞬間的に応答を示す領域である。
- (ii) 羽根の中心に染料の濃厚溶液を注入した場合、ごく短時間で均一に近い状態に着色される領域である。
- (iii) 追跡粒子を投入してそれらの挙動を観察した場合、それらが等方性乱流でない領域である。

#### (4) 押し出し流れの領域

層流状態はレイノルズ数 $N_{Re} \approx 2 \times 10^3$ 以下で支配的な混合作用をなすと考えられる。槽内に流れの乱れが生ずる乱流状態とは異なって上下方向に対流混合を成す整然とした循環流動を行なう領域と考えられるが、第1.1図の(b)からわかるようなドーナツ状の停滞域との区別が難しい。しかしながら、槽内にトレーサたとえば染料を注入するとごく短時間でこの領域が着色されることや追跡粒子を投入するとゆるやかではあるが挙動することから槽の液面や槽底に生ずる領域のようにほぼ完全な停滞状態、すなわち死空間とは異なることがわかる。そこで、このようなドーナツ状の停滞域も含めて押し出し流れの領域と考え、全容積からその他の領域の容積を減じた容積と

定義して押し出し流れの容積を推算している。

### (5) 短 絡

高レイノルズ数域では、上述のような4つの混合領域以外に流入流体が槽内の流体と何ら混合することなくかなり速い流速で流出する短絡現象が認められる。定量的には直接測定することは難しいが、間接的な方法たとえばトレーサ応答曲線(第3.16図参照)のごく短時間でインパルス状に立ち上がる曲線部分の積分値から推算することができる。

以上のような各領域と短絡量の測定方法あるいは推算方法をまとめると、第2.2表のようになる。ここで、丸印は定性的、二重丸印は定性的にも定量的にも測定が可能な場合である。

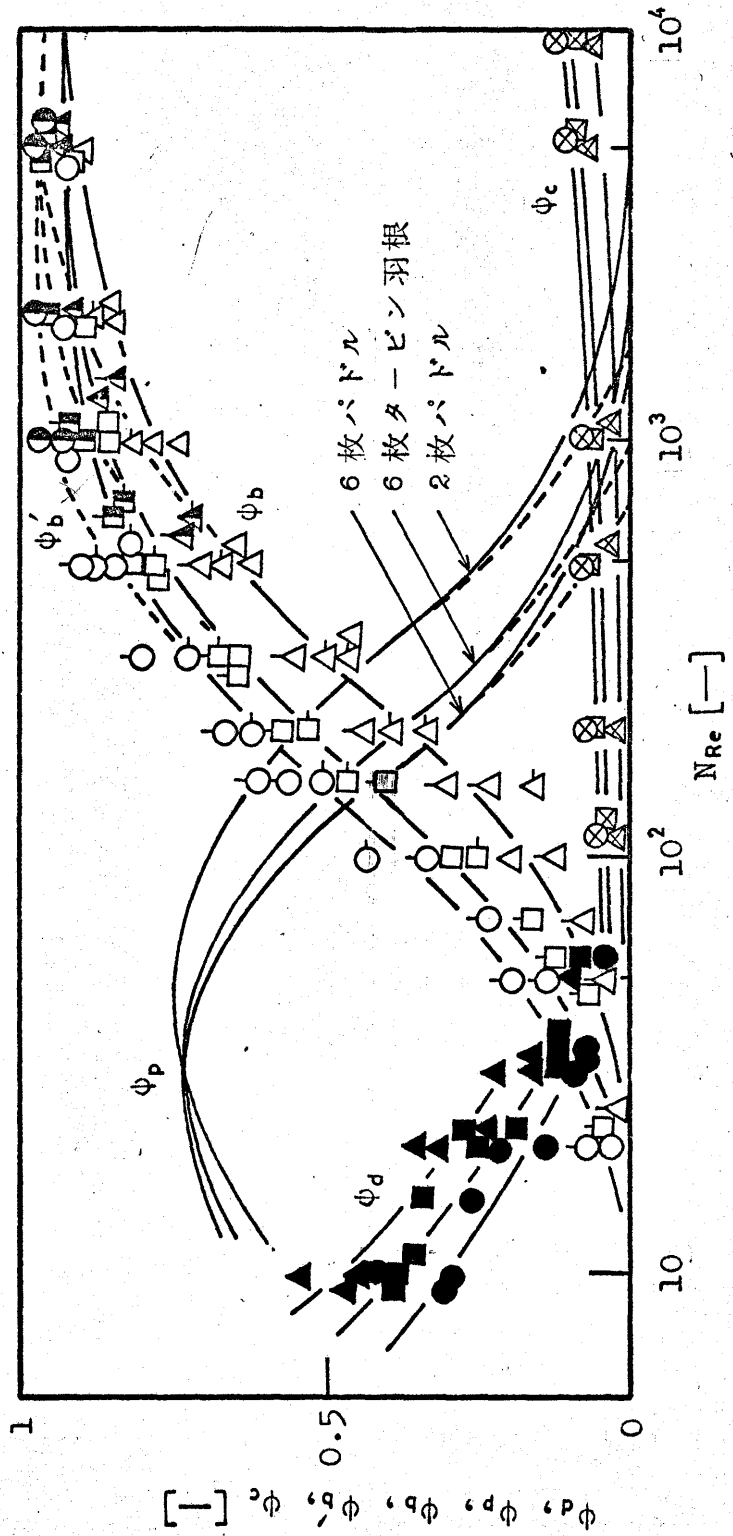
第2.2表 回分操作による $V_d, V_c, V_b, V_p, F_s$ の値の測定方法

	直 接 法					間 接 法
	伝導度法	比 色 法		追 跡 粒 子 法		解 析 法
	白金電極セル	CdSセル	写 真	観 察	写 真	
$V_d$	◎	◎	◎	◎	◎	◎
$V_c$	◎		◎	◎	◎	◎
$V_b$	◎	◎	◎	○	◎	◎
$V_p$			○	○	○	◎
$F_s$	○	○	○	○	○	◎

### 2.3.2 結 果 と 考 察

死空間、固体的回転渦、完全混合、押し出し流れのそれぞれの領域の容積 $V_d, V_c, V_b, V_p$ を上述のような定義と測定方法にしたがって測定すると、第2.9図に示すようになる。第2.9図は攪拌槽の全容積 $V = 860\text{ cm}^3$ に対する各領域の容積の割合 $\phi_d, \phi_c, \phi_b, \phi_p$ 、そして邪魔板付きの場合の完全混合領域の容積を $\phi_b$ と表わし、各レイノルズ数について表示している。その結果、完全混合と固体的回転渦の各容積はレイノルズ数の増加と共に増加するが、それを羽根別に考えると6枚パドル、6枚タービン羽根、2枚パドルの順で小さくなっている。逆に死空間と押し出し流れ( $N_{Re} > 50$ について)の容積はレイノルズ数の増加と共に減少し、6枚パドル、6枚タービン羽根、2枚パドルの順に大きくなることがわかる。邪魔板を用いると $N_{Re} \cong 2 \times 10^3$ 以上で槽全体が完全混合の状態に近くなり、羽根の違いによる差異もほとんど少なくなることがわかる。

羽根	追跡粒子法				比色法				伝導度法			
	$\psi_d$	$\psi_b$	$\psi'_b$	$\psi_c$	$\psi_d$	$\psi_b$	$\psi'_b$	$\psi_c$	$\psi_d$	$\psi_b$	$\psi'_b$	$\psi_c$
6枚バードル	●	○	○	⊗	●	○	○	⊗	●	○	○	⊗
6枚タービン羽根	■	□	□	⊗	■	□	□	⊗	■	□	□	⊗
2枚バードル	▲	△	△	△	▲	△	△	△	▲	△	△	△



第2.9図  $\psi_d, \psi_p, \psi_b, \psi'_b, \psi_c$  とレイノルズ数の関係

完全混合や押し出し流れなどは理想化されたモデルであり、現実には存在し得ないものであるが、それらの領域を近似的に上述のような定義を考え、実測した結果第2.9図のように表わされる。したがって、これらの実測値の信頼性についてはこれらの値をモデルに適用して混合および反応プロセスを解析した結果判定されるだろう。

## § 2.4 循環流量

攪拌操作における低レイノルズ数域では、羽根付近のみが強い回転流動を行ない、槽内には停滞部分が生じているが、レイノルズ数が上昇するとともに遠心力によって羽根の先端から吐出流が生じ、上下方向に循環流が生じて停滞部分が小さくなる。さらに、レイノルズ数が増すと槽全体が乱流状態となり、複合渦による水平回転流が発生して混合作用を弱めるために邪魔板を付けることによってそれを阻止して強い上下循環流を生ずるようにしている。このように循環流が混合作用に及ぼす影響は非常に大きい。

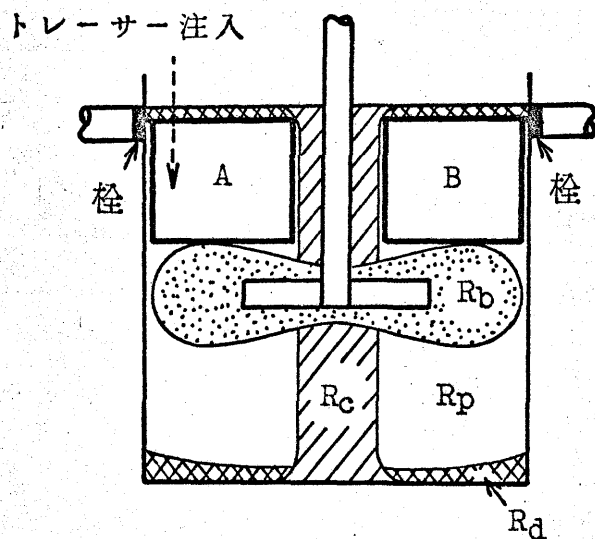
槽内流体の循環流量を測定する方法については、種々報告されている。槽内にピトー管を入れて直接流速を測定する方法<sup>3,14,15)</sup>、サーミスタ流速計を用いる方法<sup>18)</sup>、トレーサを使う方法として食塩水を用いた伝導度法と染料を用いた比色法<sup>24,25)</sup>、ラジオアイソトープを用いる方法<sup>1,2,3)</sup>、微粒子を入れて強い光によって反射させその時の粒子の流跡を写真撮影してシャッタースピードから計測する方法<sup>17,21,24,26)</sup>、追跡粒子の循環回数を測定する方法<sup>17,20,22,25)</sup>、など多数ある。低レイノルズ数から高レイノルズ数域の広範囲にわたって循環流量を測定するには、これらの方法をでき得るかぎり用いてそれぞれの特色を生かした方がよいであろう。

### 2.4.1 循環流量の測定方法

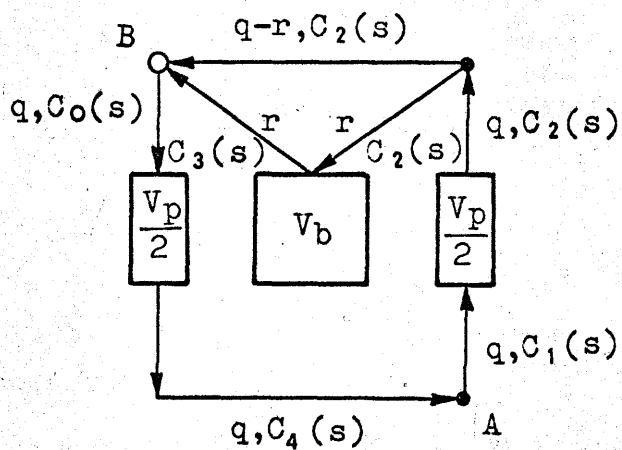
#### (1) 追跡粒子の測定による方法

攪拌槽内の流動状態を考える場合、第2.10図に示すような死空間、押し出し流れ、完全混合、固体的回転渦などの領域による表示が考えられる。実際にそれを解析する場合には、その中の支配的な領域についてのみ解析してもよいことがわかる。追跡粒子による循環流量の測定方法は $N_{Re} = 50 \sim 2 \times 10^3$ の場合に適していることが多数の報告から認められる<sup>22,25,27)</sup>。そこで、回分操作における押し出し流れと完全混合とから成る第2.11図のようなモデルにPorcellis<sup>20)</sup>の方法を用いて解析を試みる。

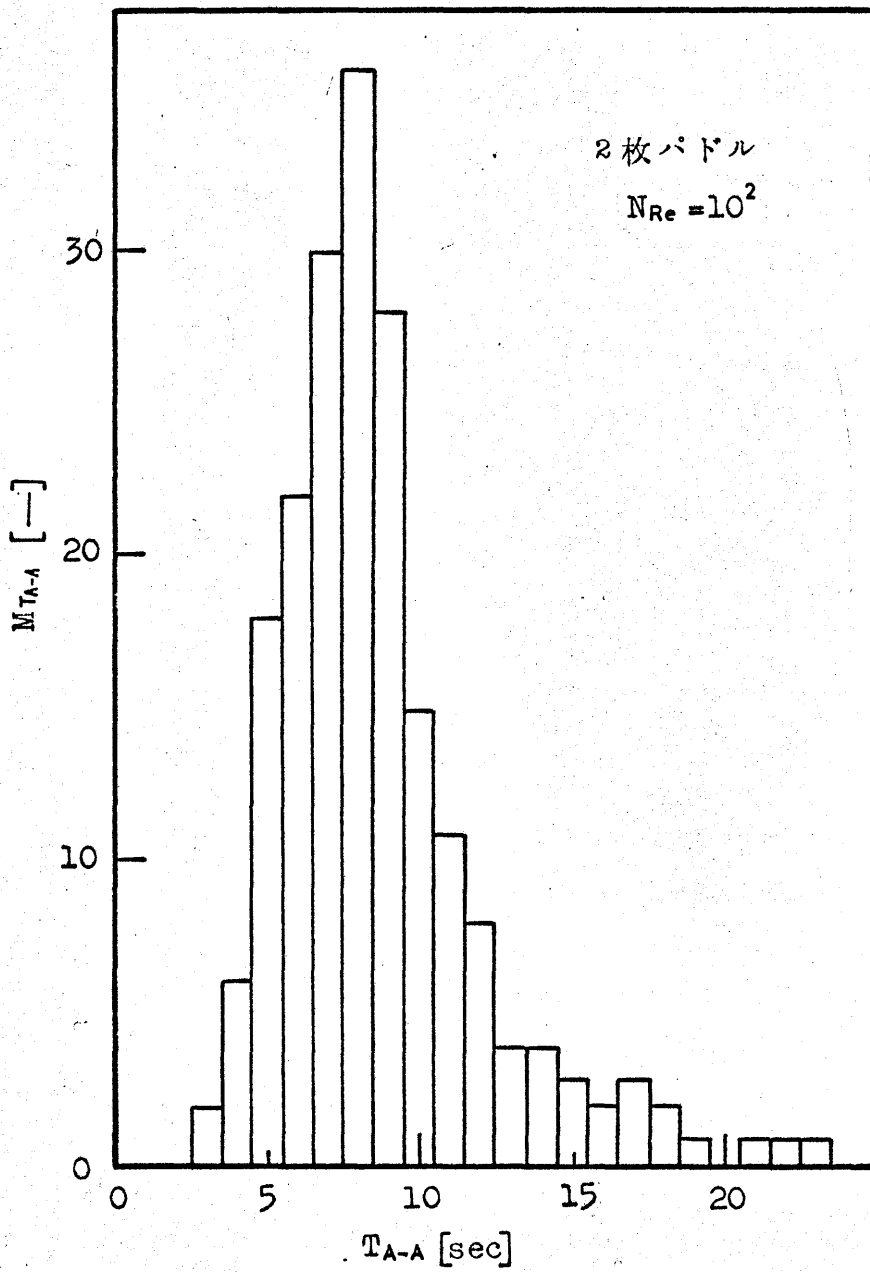
筆者が注目している連続操作は、第2.10図に示したような流入口と流出口が槽の上部にある場合なので、流入口の近辺の押し出し流れの領域に断面A、流出口の近辺の押し出し流れの領域に断



第 2.10 図 追跡粒子による循環流量  
物質交換量の測定



第 2.11 図 回分操作のモデル



第 2.12 図 循環時間の分布

面Bを考えると、第2.1.1図では点Aと点Bで表わされる。そこで、モデルの点Aについて追跡粒子の挙動を考えてみよう。投入された追跡粒子が点Aから再び点Aにもどるまでの循環時間 $T_{A-A}$ 、循環流量 $q$ 、物質交換量 $r$ 、 $V_p/q = T_p$ で定義される押し出し流れの滞留時間 $T_p$ 、 $V_b/r = T_b$ で定義される完全混合の滞留時間 $T_b$ とおくと、次式の関係が得られる。

$$T_{A-A} = \frac{q-r}{q} T_p + \frac{r}{q} (T_p + T_b) \quad (2.3)$$

$$T_p = \frac{V_p}{q} \quad (2.4)$$

$$T_b = \frac{V_b}{r} \quad (2.5)$$

より、

$$T_{A-A} = \frac{V_p + V_b}{q} = \frac{V_{eff}}{q} \quad (2.6)$$

あるいは、

$$q = \frac{V_{eff}}{T_{A-A}} \quad (2.7)$$

したがって、谷山ら<sup>22,27)</sup>が追跡粒子の循環時間から循環流量を求めているように、押し出し流れと考えられる層流部分の断面Aを針金で囲い投入した追跡粒子が断面Aから再び断面Aにもどるまでの循環時間 $T_{A-A}$ を測定すると、(2.6)式から循環流量 $q$ を求めることができる。第2.1.2図は測定された循環時間 $T_{A-A}$ の分布の一例である。横軸 $T_{A-A}$ は循環時間、縦軸 $M_{T_{A-A}}$ はある循環時間の範囲に入るサンプル数であり、200回の測定から循環時間の平均的な値は約9秒となることがわかる。

## (2) トレーサ応答曲線の周期による方法

井上ら<sup>9)</sup>によっても報告されているように、循環流がある周期性を有する平均的な流れであることに着目してトレーサ応答曲線の周期から循環流量を求めることができる。すなわち羽根の中心にトレーサを $\delta$ -関数的に注入し、押し出し流れの領域の代表的な点(第2.1.0図の断面Aのほぼ中心)に検出セルを挿入して連続的に検出する。

検出方法は前述のような白金電極による方法と比色計による方法で行なっている。第2.8図からもわかるように、槽内の流動はある周期性を有しそれらの周期(応答曲線のピークとピークの間隔)

をそれぞれ順番に  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ , と表わすと, (2.8)式となり押し出し流れの領域の滞留時間  $T_p$  にほぼ等しくなることがわかる。これについては Holmes ら<sup>8)</sup> も実測し, 報告している。

$$T_{p1} \doteq T_{p2} \doteq T_{p3} \equiv T_p \quad (2.8)$$

そこで, 周期は循環時間と考えられるので

$$q = \frac{V_p}{T_p} \quad (2.9)$$

より, 循環流量  $q$  を求めることができる。

### (3) トレーサ応答曲線の図積分による方法

回分操作である点にトレーサを  $\delta$ -関数的に注入し, 2つの点でそれを連続的に検出した応答曲線を解析することによって循環流量を求めることができる。それを  $N_{Re} = 50 \sim 2 \times 10^3$  の場合について考えると第 2.11 図からわかるように各部分の混合過程の伝達関数は (2.10) (2.11), (2.12) 式のようになる。

$$\frac{C_2(S)}{C_1(S)} = e^{-\frac{T_p}{2}S} \quad (2.10)$$

$$\frac{C_3(S)}{C_2(S)} = \frac{1}{1 + T_b S} \quad (2.11)$$

$$\frac{C_4(S)}{C_0(S)} = e^{-\frac{T_p}{2}S} \quad (2.12)$$

トレーサが注入されてから長時間後の濃度を  $C_\infty$  とすると, 注入されたトレーサ量は  $(V_p + V_b)C_\infty$  と表わされるので, 物質収支の関係から (2.13), (2.14) 式となる。

$$q C_1(S) = q C_4(S) + (V_p + V_b) C_\infty \quad (2.13)$$

$$(q - r) C_2(S) + r C_3(S) = q C_0(S) \quad (2.14)$$



したがって、これらの諸式から

$$\frac{C_1(S) - C_0(S)}{C_\infty} = (V_p + V_b) \frac{1 - \frac{1}{q} \left( q - r + \frac{r}{1 + T_b S} \right) e^{-\frac{T_p}{2} S}}{q - \left( q - r + \frac{r}{1 + T_b S} \right) e^{-T_p S}} \quad (2.15)$$

となる。

次に、

$$\lim_{s \rightarrow 0} \left\{ \frac{C_1(S) - C_0(S)}{C_\infty} \right\} = \int_0^\infty \frac{C_1(t) - C_0(t)}{C_\infty} dt \quad (2.16)$$

なる関係を用いると、(2.15)式は(2.17.)、(2.18)、(2.19)式となる。

$$\int_0^\infty \frac{C_1(t) - C_0(t)}{C_\infty} dt = \lim_{s \rightarrow 0} \left\{ (V_p + V_b) \frac{1 - \frac{1}{q} \left( q - r + \frac{r}{1 + T_b S} \right) e^{-\frac{T_p}{2} S}}{q - \left( q - r + \frac{r}{1 + T_b S} \right) e^{-T_p S}} \right\} \quad (2.17)$$

$$= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} \left\{ (V_p + V_b) \left\{ 1 - \frac{1}{q} \left( q - r + \frac{r}{1 + T_b S} \right) e^{-\frac{T_p}{2} S} \right\} \right\}}{\frac{d}{ds} \left\{ - \left( q - r + \frac{r}{1 + T_b S} \right) e^{-T_p S} \right\}} \quad (2.18)$$

$$= \frac{\frac{V_p}{2} + V_b}{q} \quad (2.19)$$

あるいは

$$q = \frac{\frac{V_p}{2} + V_b}{\int_0^\infty \frac{C_1(t) - C_0(t)}{C_\infty} dt} \quad (2.20)$$

(2.10)～(2.20)式は第2.11図に示すように各濃度をラプラス変換したS領域の濃度について解析したものであるが、次にこれらの濃度を時間領域について解析してみる。以下時間に関する各濃度の添字は全て第2.11図の各濃度の添字に対応するものである。

2つの押し出し流れのおくれ時間を

$$\frac{V_p/2}{q} = \frac{T_p}{2} \quad (2.21)$$

とおくと,

$$C_2(t) = C_1\left(t - \frac{T_p}{2}\right) \quad (2.22)$$

$$V \frac{dC_3(t)}{dt} = r \{ C_2(t) - C_3(t) \} \quad (2.23)$$

$$C_4(t) = C_0\left(t - \frac{T_p}{2}\right) \quad (2.24)$$

$$q C_1(t) = q C_4(t) + (V_p + V_b) C_\infty \delta(t) \quad (2.25)$$

$$q C_0(t) = (q - r) C_2(t) + r C_3(t) \quad (2.26)$$

(2.24) 式を (2.25) 式に代入すると

$$q C_1(t) = q C_0\left(t - \frac{T_p}{2}\right) + (V_p + V_b) C_\infty \delta(t) \quad (2.27)$$

(2.27) 式を  $0 \sim \infty$  まで積分する場合に

$$\int_0^\infty C(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T C(t) dt \quad (2.28)$$

なる定義を考えると,

$$\int_0^T C_1(t) dt = \int_0^T C_0\left(t - \frac{T_p}{2}\right) dt + \frac{V_p + V_b}{q} C_\infty \int_0^T \delta(t) dt \quad (2.29)$$

$$\int_0^T C_1(t) dt - \int_0^T C_0\left(t - \frac{T_p}{2}\right) dt = \frac{V_p + V_b}{q} C_\infty \int_0^T \delta(t) dt \quad (2.30)$$

そこで,  $t - \frac{T_p}{2} = \tau$  において  $\int_0^T C_0\left(t - \frac{T_p}{2}\right) dt$  を考えてみる。

$$\int C_0\left(t - \frac{T_p}{2}\right) dt = \int_{-T_p/2}^{T-T_p/2} C_0(\tau) d\tau \quad (2.31)$$

$$= \int_{-T_p/2}^0 C_0(\tau) d\tau + \int_0^T C_0(\tau) d\tau - \int_{T-T_p/2}^T C_0(\tau) d\tau \quad (2.32)$$

$$\therefore \int_0^T \{C_1(t) - C_0(t)\} dt - \int_{-T_p/2}^T C_0(t) dt + \int_{T-T_p/2}^T C_0(t) dt = \frac{V_p + V_b}{q} C_\infty \int_0^T \delta(t) dt \quad (2.33)$$

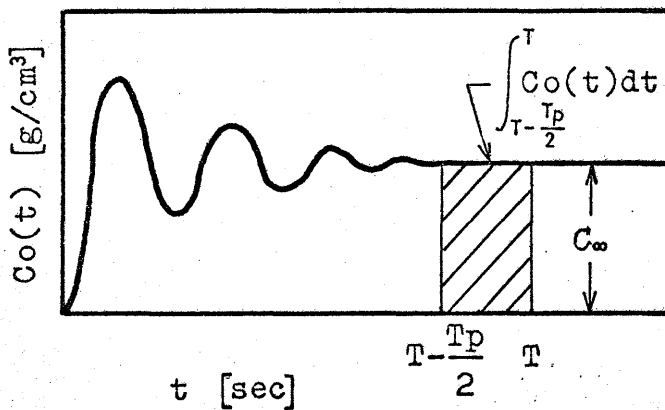
$0 \leq t < T_p/2$  では,  $C_0(t) = 0$  であるから

$$\therefore \int_0^T \{C_1(t) - C_0(t)\} dt + \int_{T-T_p/2}^T C_0(t) dt = \frac{V_p + V_b}{q} C_\infty \int_0^T \delta(t) dt \quad (2.34)$$

ここで,  $T \rightarrow \infty$  と考えると

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T \{C_1(t) - C_0(t)\} dt + \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{T-T_p/2}^T C_0(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{V_p + V_b}{q} C_\infty \int_0^T \delta(t) dt \quad (2.35)$$

$\int_{T-T_p/2}^T C_0(t) dt$  は第 2.13 図のように考えられる。



第 2.13 図 回分操作の濃度変化曲線

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_0(T) = C_\infty \quad (2.36)$$

となることから

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_{T - T_p/2}^T C_0(t) dt \doteq C_\infty \frac{T_p}{2} \quad (2.37)$$

$$\therefore \int_0^\infty \{C_1(t) - C_0(t)\} dt + \frac{C_\infty T_p}{2} = \frac{V_p + V_b}{q} C_\infty \quad (2.38)$$

したがって

$$\int_0^\infty \frac{C_1(t) - C_0(t)}{C_\infty} dt = \frac{V_p + V_b}{q} - \frac{T_p}{2} \quad (2.39)$$

$$= \frac{V_p + V_b}{q} - \frac{1}{2} \frac{V_p}{q} \quad (2.40)$$

$$= \frac{\frac{V_p}{2} + V_b}{q} \quad (2.41)$$

となり、S領域で考えた結果と同様の結果が得られる。そこで、第2.10図に示すような流入口と流出口の近辺の押し出し流れの領域に断面AとBを考えると、Aは濃度 $C_1(t)$ 、Bは濃度 $C_0(t)$ を表わすことになる。第2.10図に示すような流入口の付近にトレーサを $\delta$ -関数的に注入して断面AとBの中心に挿入した2本の検出セルによって連続的に検出する。次に、それらの応答曲線を(2.20)式によって計算すると循環流量 $q$ を求めることができる。

#### (4) 写真撮影による方法

槽内流体と同じ比重の粒子を投入し、それらの流跡を写真撮影する方法が、永田ら<sup>16)</sup>、Sachsら<sup>21)</sup>、高松ら<sup>24)</sup>、竹田ら<sup>26)</sup>によって報告されている。筆者は水銀電球あるいは沃素電球の光をスリットを通して攪拌槽に入射させ、光の反射をよくするためにイオン交換樹脂などを追跡粒子として投入する。シャッタースピードを定めて投入した100～200個のイオン交換樹脂の流跡を撮影し、その流跡を相加平均して流速を求めると、循環流量を推算することができる。

## 2.4.2 結果と考察

循環流量の測定方法として以上のような4つの方法が考えられ、それらの方法の特色を考えると次のようになる。

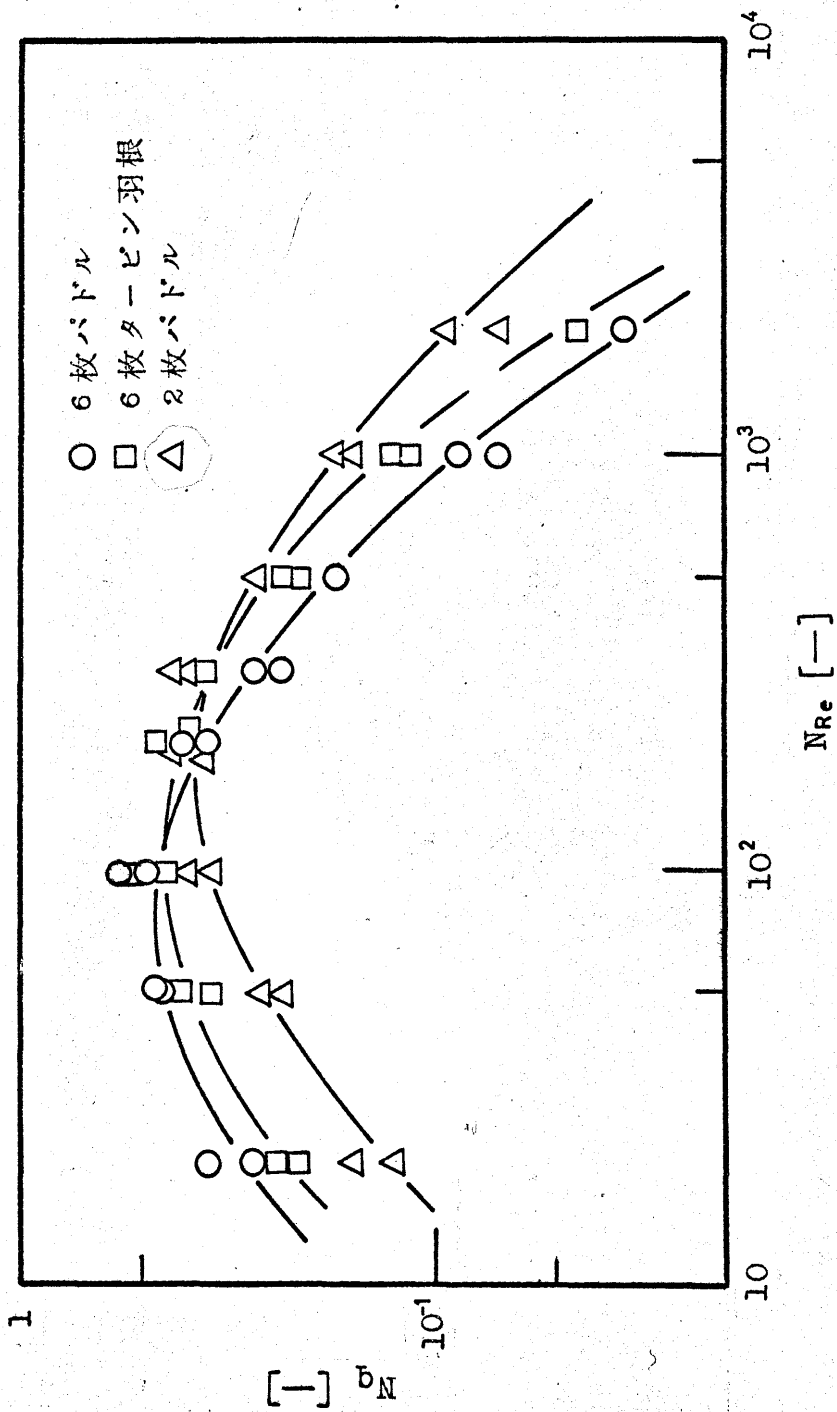
(1) 追跡粒子の測定による方法：低レイノルズ数域では槽内に停滞域が存在し、その領域に追跡粒子が入ると長時間そこに停滞する。追跡粒子の循環時間分布を考えると短時間から長時間の間に分布し、そこから平均的な時間を推算することは難しいので、実験回数をでき得るかぎり多くして最も適当な循環時間を求めなければならない。したがって、追跡粒子による方法は $N_{Re} \geq 100$ 以上で良好な結果が得られる。

(2) トレーサ応答曲線の周期による方法： $50 \leq N_{Re} < 2 \times 10^3$  の範囲ではトレーサ応答曲線の周期は十分再現性があるが、 $N_{Re} \geq 2 \times 10^3$  の高レイノルズ数域では循環流速が非常に大きくなるために周期が1秒以下となり、そのわずかな誤差が循環流量に大きな影響を及ぼす。また使用している記録計の平衡速度や記録紙速度などが、激しい混合現象を記録するのに十分とは言い切れないために、このような高レイノルズ数域で測定したトレーサ応答曲線の周期から循環流量を求めるのは望ましくない。したがって、このような方法は $50 < N_{Re} < 2 \times 10^3$  の範囲で良好な結果が得られる。

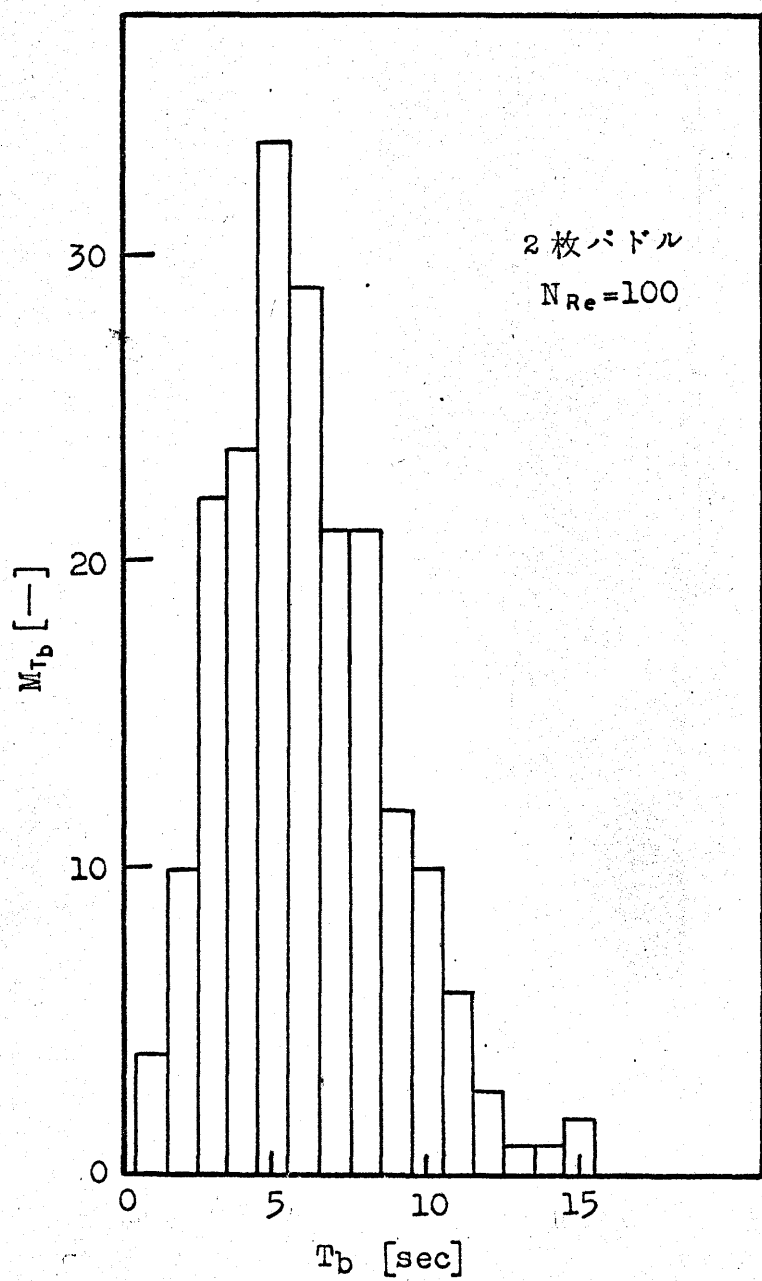
(3) トレーサ応答曲線の図積分による方法：層流部分にトレーサを $\delta$ -関数的に注入することは非常に難しいにもかかわらず、注入方法のわずかな違いが断面AとBの応答曲線に影響を及ぼす。その上、検出された2つの応答曲線を検定曲線によって濃度曲線 $C_1(t)$ 、 $C_0(t)$ に変換し、それらの差を図積分して循環流量を求めると、実験誤差や計算誤差などによって循環流量の再現性がなくなるが、槽径の大きな場合には利用できると思われる。

(4) 写真撮影による方法：カメラのシャッタースピードを定めて粒子の流跡を撮影し、シャッタースピードから流速を測定する場合には、低レイノルズ数域では粘性流体が完全に透明でないために正確な値を得ることが難しい。また高レイノルズ数域では乱流状態となるから流速が速く、乱れが生じているので、流速に適したシャッタースピードを見い出したり、カメラと平行な方向の流跡のみを相加平均するのは難しく、誤差を伴う。

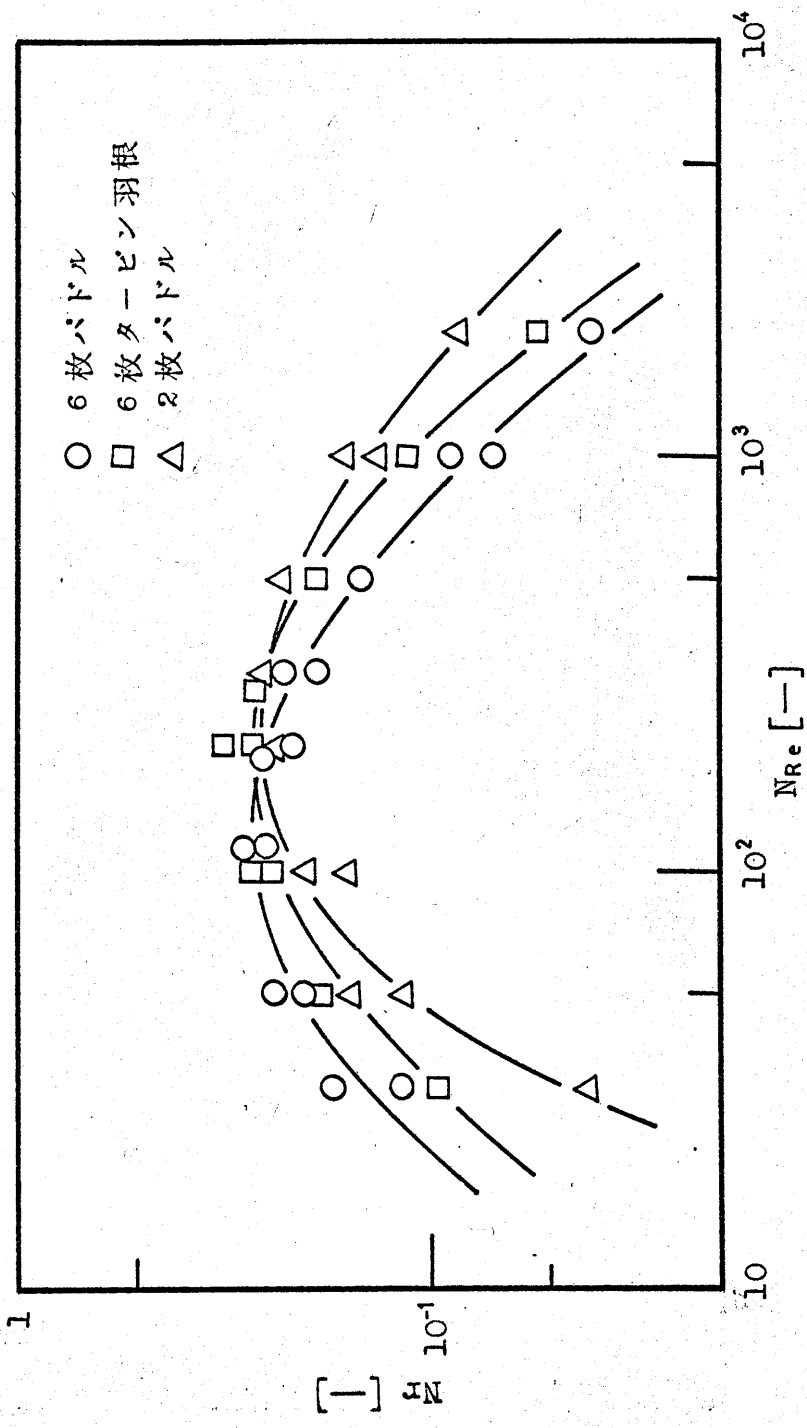
以上のことを考えて、主として(1)と(2)の方法により循環流量 $q$ を求め、その無次元数 $N_q (= q/\nu d^3)$ と $N_{Re}$ の関係を表示すると第2.14図のようになる。第2.14図からわかるように、レイノルズ数が増加すると共に $N_q$ は増加して $N_{Re} = 100 \sim 200$ で最大となるが、それ以上では減少する。高レイノルズ数域では混合作用が大きいほど循環流速は大きくなるが、逆に層流領域が小さくなるために循環流量が小さくなると考えられる。次に、羽根について考えると6枚バドル、



第2.14図 循環流量数とレイノルズ数の関係



第 2.15 図  $v_b$  内の滞留時間の分布



第2.16図 物質交換量数とレイノルズ数の関係



6枚タービン羽根, 2枚パドルの順で小さくなっているが,  $N_{Re} = 200 \sim 300$  でそれらの順序が逆になっている。

## § 2.5 物質交換量

### 2.5.1 物質交換量の測定方法

押し出し流れの領域と完全混合の領域との物質交換量を実測することは容易ではないが, 追跡粒子を用いて測定する方法が考えられる。2.4.1(1)で追跡粒子が断面Aから再び断面Aにもどるまでの循環時間を測定したが, その時追跡粒子が完全混合領域内に滞留する時間 $T_b$ を測定すると(2.4.2)式より物質交換量 $r$ を求めることができる。

$$r = \frac{V_b}{T_b} \quad (2.4.2)$$

実験方法は, 2.3.1(3)で得られた完全混合の領域を針金で囲ったり, 槽壁に印をつけて追跡粒子を用いて $V_b$ 内の滞留時間を測定している。実際には増粘剤による溶液を用いと槽内流体の流線が直接目で確認することができるし, 追跡粒子の非常に激しい挙動からも完全混合領域を認めることができる。第2.15図は第2.12図と同様に実測された $V_b$ 内の滞留時間の分布の一例である。200回の測定から平均的な値は約5秒となる。

### 2.5.2 結果と考察

追跡粒子を投入し完全混合の領域内の滞留時間を測定することによって物質交換量 $r$ を求め, その無次元数 $N_r (= r / nd^3)$ と $N_{Re}$ との関係を表示すると, 第2.16図のようになる。その結果, 全体的には循環流量数 $N_q$ と同じ傾向で6枚パドル, 6枚タービン羽根, 2枚パドルの順で小さくなるが,  $N_{Re} = 200 \sim 300$  以上ではその逆となる。レイノルズ数が大きくなると乱流域が増大し層流域が減少するために循環流量が小さくなり, その結果物質交換量も小さくなると考えられる。

## § 2.6 全循環流量

### 2.6.1 全循環流量の測定方法

攪拌槽内の吐出流量 $Q_1$ , 全循環流量 $Q$ の測定方法についてはかなり多数報告されている。槽内の流速分布を求めそれらの数値積分から流量を求める方法<sup>14, 15, 16, 18, 21</sup>), 追跡粒子の平均循環

時間から流量を求める方法<sup>20,22,24,27</sup>), 槽内のある点における濃度変化から循環時間を知り, 流量を求める方法<sup>8,32</sup>) などがある。

永田ら<sup>14,15,16</sup>)はピトー管あるいは小型の流速計によって流速分布を実測し, 吐出流量, 全循環流量を求め, 槽径 $D$ , 羽根径 $d$ , 回転数 $n$ について相関関係を得ている。谷山ら<sup>22,27</sup>)は追跡粒子の平均循環時間から吐出流量と全循環流量を求め, それらの無次元数 $N_{Qi}$ ,  $N_{Q\infty}$ を各レイノルズ数について表示した結果高レイノルズ数では一定値 $N_{Qi\infty}$ ,  $N_{Q\infty}$ に近づくことがわかったので,  $N_{Qi}$ ,  $N_{Q\infty}$ の値を $NR_0$ と一定値 $N_{Qi\infty}$ ,  $N_{Q\infty}$ によって表示している。上和野ら<sup>10</sup>)は $Q_i$ を実測して,

$$Q = Q_i \left\{ 1 + 0.16 \left\{ (D/d)^2 - 1 \right\} \right\} \quad (2.43)$$

なる関係から $Q$ を求めている。Norwoodら<sup>18</sup>)はタービン羽根について全循環流量と羽根径, 回転数, 羽根巾 $d_2$ との関係として,

$$Q \propto d^{2.2} d_2 n \quad (2.44)$$

を報告している。

以上のように攪拌槽に関する流量の測定方法および実測値については多数報告されているが, いずれの研究ともに槽径 $100\text{mm}$ 以上であり, 槽径 $100\text{mm}$ に関する報告はない。

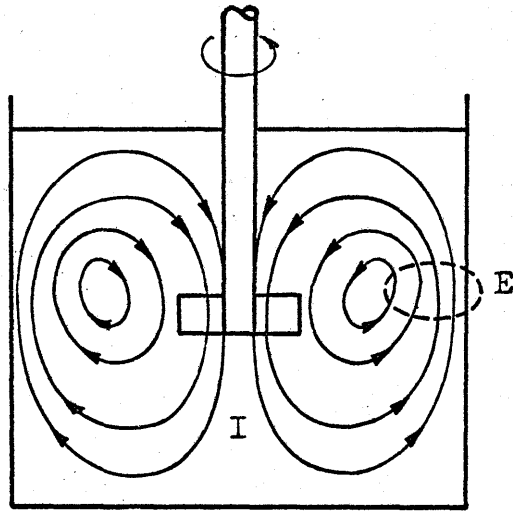
van de Vusseのモデルを解析する場合, 攪拌槽の全循環流量 $Q$ を知らなければならない, 筆者が提出したモデルは押し出し流れの領域をある周期でもって循環する循環流量 $q$ と押し出し流れと完全混合の領域の間の物質交換量 $r$ とから成っている。完全混合の領域内の流動量を $w$ とすると, 全循環流量 $Q$ は

$$Q = q + r + w \quad (2.45)$$

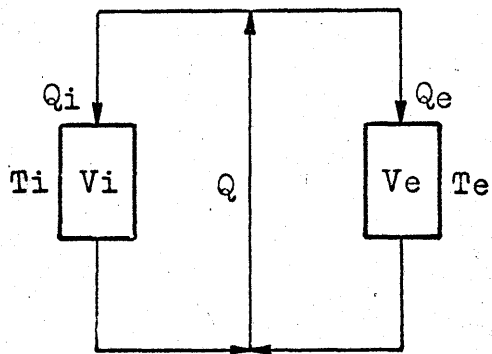
と表わされる。すなわち $q$ ,  $r$ ,  $w$ を知れば $Q$ を求めることができるが, 槽径 $100\text{mm}$ の中の完全混合領域は非常に小さく, その領域内の流動量を実測することは容易ではない。そこで, 次のような方法によって全循環流量を実測している。

#### (1) 追跡粒子の測定による方法

槽内流体のフローパターンは第2.17図のように考えられる。すなわち羽根から吐出した流体が再び羽根に吸い込まれる流れと羽根には関係なく吐出流によって誘起される同伴流れとから成ると



第 2.17 図 攪拌槽内のフロー パターン



第 2.18 図 攪拌槽のモデル

考えられる。そこで、全循環流量 $Q$ が羽根からの吐出流量 $Q_i$ と同伴流量 $Q_e$ とから成ると考え、モデル化すると第2.18図のように表わされる。

$V_i$ は吐出流が通過する部分の容積であり、 $V_e$ は同伴流が通過する部分の容積である。槽内に追跡粒子を入れて観察する場合、その追跡粒子が羽根のごく近辺のI点から吐出され再びI点にもどるまでの時間 $T_{I-I}$ とし、 $V_i$ と $V_e$ の部分で $Q_i$ と $Q_e$ が通過する滞留時間をそれぞれ $T_i$ と $T_e$ とすると、次式が成り立つ。

$$T_{I-I} = \frac{Q_i}{Q} T_i + \frac{Q_e}{Q} \frac{Q_i}{Q} (T_i + T_e) + \frac{Q_e^2}{Q^2} \frac{Q_i}{Q} (T_i + 2T_e) + \dots + \frac{Q_e^n}{Q^n} \frac{Q_i}{Q} (T_i + nT_e) + \dots \quad (2.46)$$

$T_i$ と $T_e$ の項について整理すると、 $T_i$ についての確率は1であるから次式となる。

$$T_{I-I} = T_i + \frac{Q_i}{Q} T_e \left\{ \frac{Q_e}{Q} + 2\left(\frac{Q_e}{Q}\right)^2 + \dots + n\left(\frac{Q_e}{Q}\right)^{n-1} + \dots \right\} \quad (2.47)$$

$$= T_i + \frac{Q_i}{Q} T_e \left[ \frac{\frac{Q_e}{Q}}{\left(1 - \frac{Q_e}{Q}\right)^2} \right] \quad (2.48)$$

$$1 - \frac{Q_e}{Q} = \frac{Q_i}{Q} \quad (2.49)$$

より、(2.50)式となる。

$$T_{I-I} = T_i + \frac{Q_e}{Q_i} T_e \quad (2.50)$$

また

$$T_i = \frac{V_i}{Q_i} \quad (2.51)$$

$$T_e = \frac{V_e}{Q_e} \quad (2.52)$$

より、次式の関係が得られる。

$$T_{I-I} = \frac{V_i}{Q_i} + \frac{Q_e}{Q_i} \quad (2.53)$$

$$= \frac{V_i + V_e}{Q_i} \quad (2.54)$$

$$= \frac{V_{eff}}{Q_i} \quad (2.55)$$

ゆえに、

$$Q_i = \frac{V_{eff}}{T_{I-I}} \quad (2.56)$$

そこで、時間Tの間に追跡粒子がI点からI点まで循環する回数を測定したところ $M_I$ 回であった場合、吐出流量 $Q_i$ は次式によって求めることができる。

$$Q_i = \frac{M_I V_{eff}}{T} \quad (2.57)$$

同様にして時間Tの間に追跡粒子がE点からE点まで循環する回数が $M_E$ 回であった場合、循環流量Qは次式によって求められる。

$$Q = \frac{M_E V_{eff}}{T} \quad (2.58)$$

## (2) トレーサ応答曲線の周期による方法

2.4.1(2)と同様に槽内にある点を定めてインパルス応答曲線を連続的に検出する。応答曲線の各周期 $TC_1$  ,  $TC_2$  ,  $TC_3$  , は(2.8)式と同様にほぼ次式となる。

$$TC_1 \div TC_2 \div TC_3 \equiv TC \quad (2.59)$$

したがって、周期 $T_C$ を実測すれば次式から全循環流量 $Q$ を求めることができる。

$$Q = \frac{V_{eff}}{T_C} \quad (2.60)$$

実際には、撹拌槽内の流動状態が複雑であり、その流動状態から平均的な流れを定めて周期 $T_C$ を実測してもその周期が槽全体の流れの平均的な周期とは断定できず、そのような平均的な流れの代表点を定めることは非常に難しいために得られた $Q$ の値にはかなりのばらつきをもつようになる。

### (3) トレーサ応答曲線の図積分による方法

第1.10図のモデルを回分操作について考え、各部分の混合過程と物質収支の関係を伝達関数によって表示すると(2.61)～(2.67)式となる。

$$C_2(S) = G_1(S)C_1(S) \quad (2.61)$$

$$C_4(S) = G_2(S)C_3(S) \quad (2.62)$$

$$C_5(S) = G_3(S)C_3(S) \quad (2.63)$$

$$C_6(S) = G_4(S)C_5(S) \quad (2.64)$$

$$C_7(S) = G_5(S)C_3(S) \quad (2.65)$$

$$q_1 C_1(S) - q_1 C_4(S) = V_{eff} C_\infty \quad (2.66)$$

$$q_1 C_2(S) + q_2 C_6(S) + q_3 C_7(S) = Q C_3(S) \quad (2.67)$$

したがって、これらの式から

$$\frac{C_3(S) - C_6(S)}{C_\infty} = V_{eff} \frac{G_1(S) - G_1(S)G_3(S)G_4(S)}{Q - \{q_1 G_1(S)G_2(S) + q_2 G_3(S)G_4(S) + q_3 G_5(S)\}} \quad (2.68)$$

となる。次に、

$$\lim_{s \rightarrow 0} \left\{ \frac{C_3(S) - C_6(S)}{C_\infty} \right\} = \int_0^\infty \frac{C_3(t) - C_6(t)}{C_\infty} dt \quad (2.69)$$

なる関係を用いると、(2.68)式は(2.70)、(2.71)、(2.72)式となる。

$$\int_0^{\infty} \frac{C_3(t) - C_0(t)}{C_{\infty}} dt = \lim_{s \rightarrow 0} \left[ V_{eff} \frac{G_1(s) - G_1(s)G_3(s)G_4(s)}{Q - \{q_1 G_1(s)G_2(s) + q_2 G_3(s)G_4(s) + q_3 G_5(s)\}} \right] \quad (2.70)$$

$$= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} \left\{ V_{eff} \{ G_1(s) - G_1(s)G_3(s)G_4(s) \} \right\}}{\frac{d}{ds} \left\{ Q - \{ q_1 G_1(s)G_2(s) + q_2 G_3(s)G_4(s) + q_3 G_5(s) \} \right\}} \quad (2.71)$$

$$= V_{eff} \frac{\overline{G_3(s)} + \overline{G_4(s)}}{q_1 \{ \overline{G_1(s)} + \overline{G_2(s)} \} + q_2 \{ \overline{G_3(s)} + \overline{G_4(s)} \} + q_3 \overline{G_5(s)}} \quad (2.72)$$

ここで、 $\overline{G(s)}$ は  $\lim_{s \rightarrow 0} \frac{dG(s)}{ds}$  である。

もし全てのループの循環時間が等しいと考えると、

$$\overline{G_1(s)} + \overline{G_2(s)} = \overline{G_3(s)} + \overline{G_4(s)} = \overline{G_5(s)} \quad (2.73)$$

となるから、(2.72)式は(2.74)式となる。すなわち

$$\int_0^{\infty} \frac{C_3(t) - C_0(t)}{C_{\infty}} dt = \frac{V_{eff}}{Q} \quad (2.74)$$

(2.74)式からわかるように槽内のある点にトレーサを $\delta$ 関数的に注入し、羽根の中心付近の濃度 $C_3(t)$ と流出口からフィードバックして羽根にもどる濃度 $C_0(t)$ を連続的に検出すると、全循環流量 $Q$ を測定することができる。実際に検出する場合には、検出する2本のセルの位置はでき得るかぎり濃度の異なる位置を選んだ方が望ましい。

#### (4) 写真撮影による方法

§ 2.4.1 (4) と同様である。

## 2.6.2 結果と考察

以上のように全循環流量の測定方法は種々考えられるが、2.4.2からもわかるようにそれぞれの測定方法には長所、短所がある。種々の測定方法の特色を生かしながら主として(1)の方法の測定結果を用いて槽内の全循環流量を得た。全循環流量の無次元数 $NQ (=Q/nd^3)$ と $NRe$ との関係を邪魔板付きの場合と邪魔板なしの場合について表示すると第2.19図のように表わされる。第2.19図からもわかるようにレイノルズ数が増すとともに $NQ$ は大きくなるが、 $NRe = 200 \sim 500$ 以上ではほぼ一定となる。羽根別に考えると2枚パドル、6枚タービン羽根、6枚パドルの順で6枚パドルが最も大きくなる。

高レイノルズ数域では邪魔板付きの $NQ$ は邪魔板なしの $NQ$ の約2倍となり、全体的な傾向としては槽径、羽根の種類、羽根径などは異なるが、永田ら<sup>16)</sup>、谷山ら<sup>22,27)</sup>、山本ら<sup>28,29)</sup>、の結果に近似することがわかる。

## § 2.7 混合時間<sup>24,25)</sup>

モデルによって混合の静特性および動特性を解析する場合、混合時間の値は直接必要となることはないが、混合時間は攪拌操作の混合時間を評価する基準としても、またそれを一定に保つことによってスケールアップを考える場合にも利用することができる。

永田ら<sup>13)</sup>は高粘性溶液に沃度あるいは沃度カリを混ぜてチオ硫酸ナトリウムによって環元させて脱色から混合時間と回転数を測定しらせん帯攪拌機について

$$T_M N = \text{一定} \quad (2.75)$$

大型パドルについて

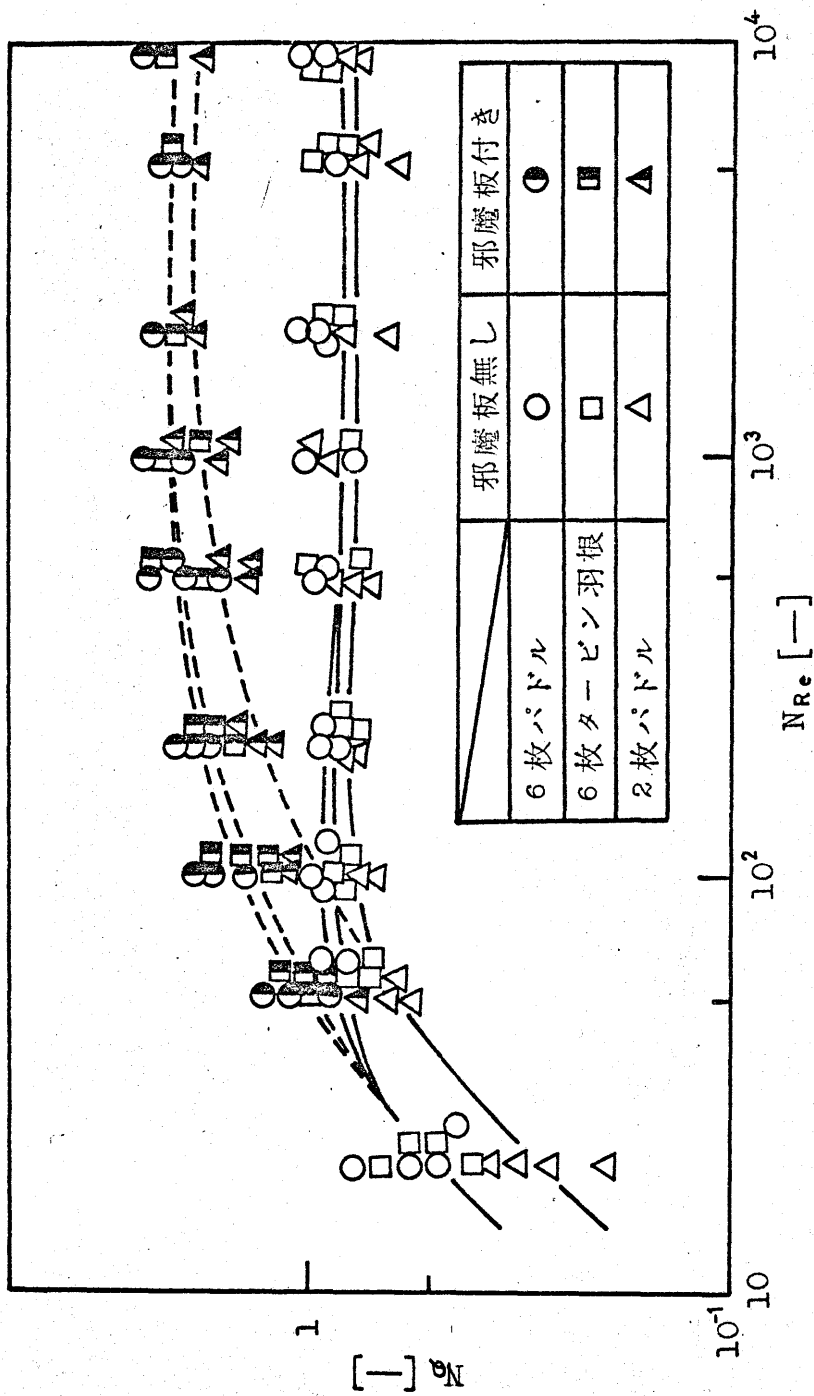
$$T_M N^{1.4} = \text{一定} \quad (2.76)$$

Vusse<sup>30,31)</sup>は屈折率の異なった2つの液の混合をシュリーレン法で判定して

$$T_M N^{1.6 \sim 1.7} d^{0.30 \sim 0.35} = \text{一定} \quad (2.77)$$

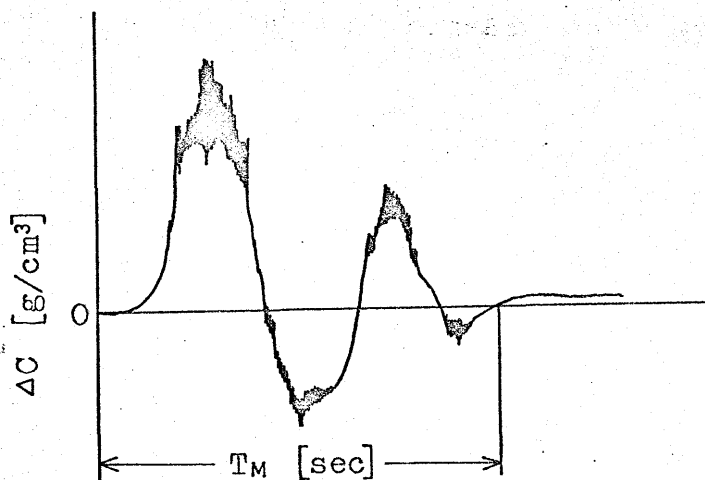
なる関係を得ている。Gray<sup>6)</sup>は高濃度の溶液中に色素を投入して均等に着色するまでの時間を測定している。Foxら<sup>5)</sup>は酸と塩基の中和を指示薬やPHメータを用いて測定したり、Fossett<sup>4)</sup>





第 2.19 図 全循環流量数とレイノルズ数の関係

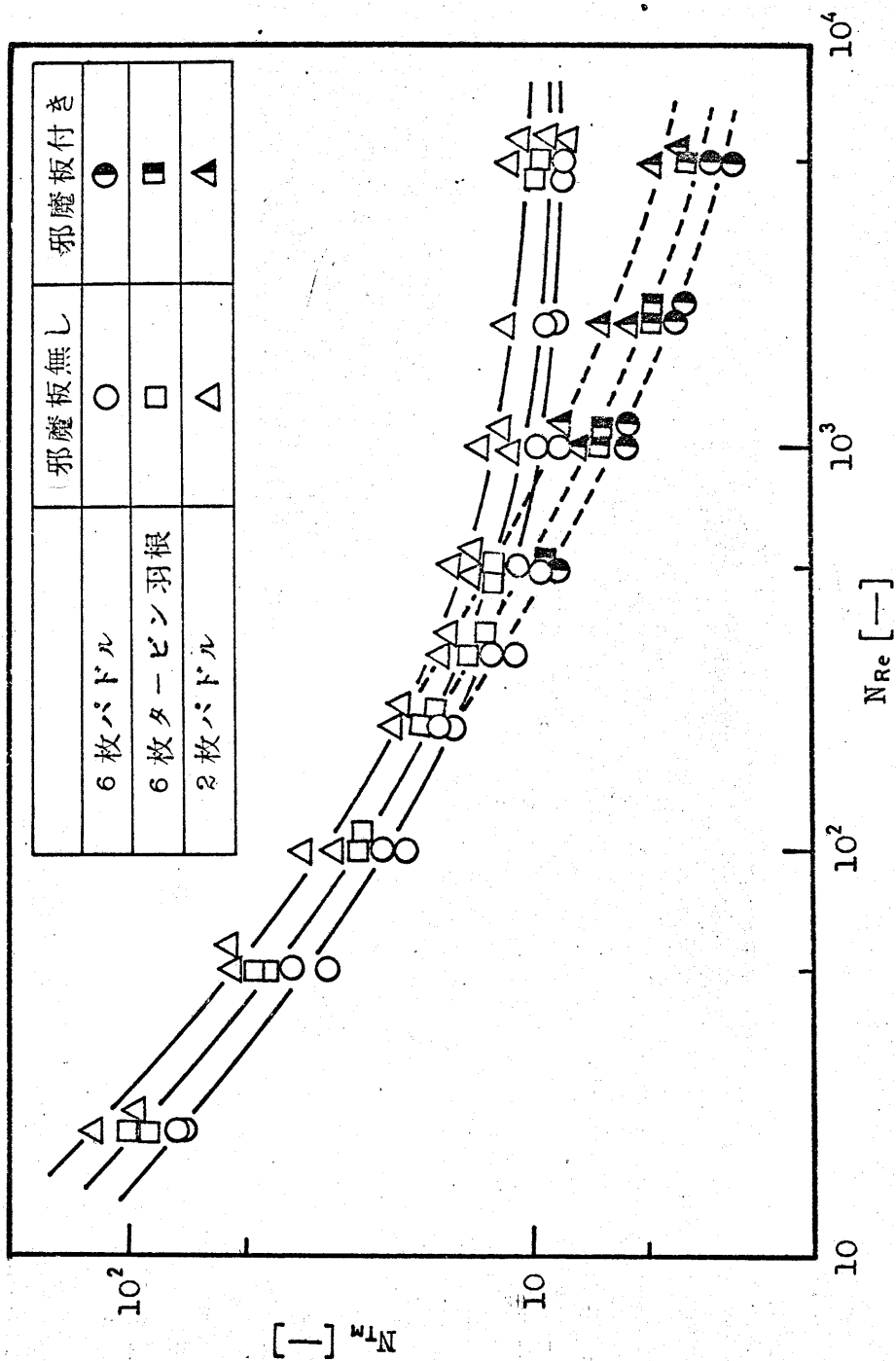
は直接試料を分析している。永田ら<sup>17)</sup>、沖田ら<sup>19)</sup>は電解質を投入して電極法によって混合時間を測定している。Kramersら<sup>11)</sup>は攪拌溶液の初濃度を高くし、少量の食塩を投入しても溶液の濃度の変動範囲を小さくすることによって再現性をよくしているが、検出測定の感度を相当高くしなければならない。上和野ら<sup>10)</sup>は低濃度の溶液を用いて高濃度の食塩水をトレーサとしている。そして2本の白金電極を槽内で最も離れた位置に挿入してそれらの電極間の濃度差を第2.20図のように表わし、混合度合の判定基準として2点間の濃度差 $\Delta C$ と最終平均濃度 $C_\infty$ とを考慮して、 $X = \frac{\Delta C}{C_\infty}$ なる濃度ムラの検出感度によってどのように混合時間が変化するかを報告している。



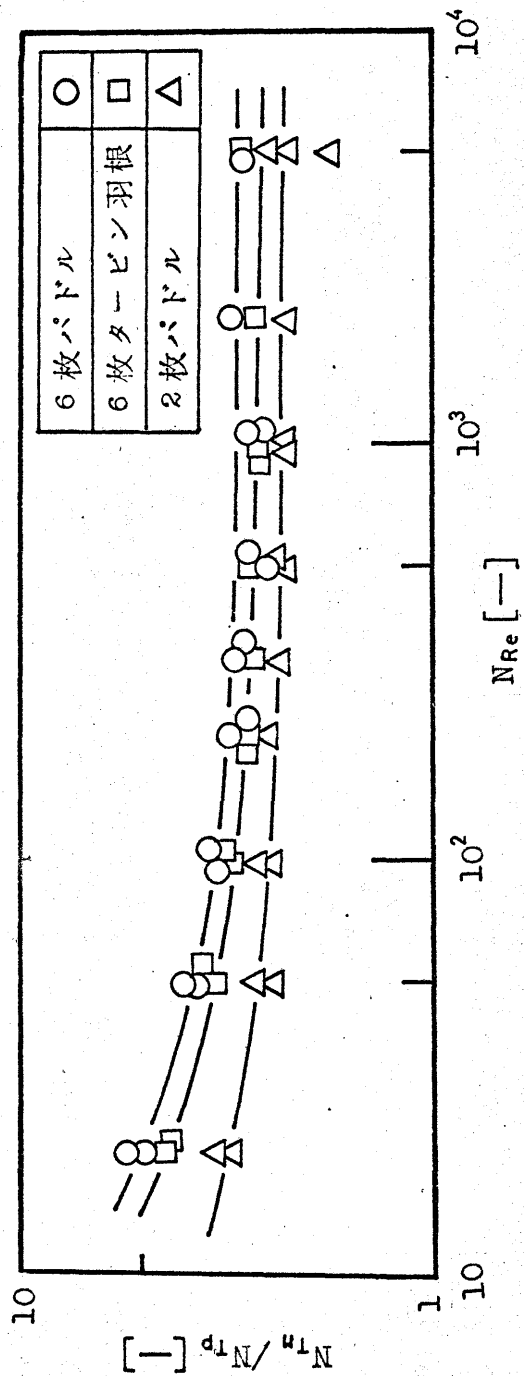
第2.20図 2点間の濃度差と混合時間の関係

しかしながら、これらの研究は槽径100mm以上で比較的粘性の低い高レイノルズ数に関するものである。またトレーサとして高濃度の食塩水を用いるために攪拌溶液との比重差が大きくなり、混合時間にかなり影響を及ぼすことになるだろう。

筆者は槽径100mm、羽根径50mm、トレーサとして粉末の染料を攪拌溶液で溶かして比重差と粘度差を少なくして、混合時間が低レイノルズ数から高レイノルズ数までにどのように変化するかを比色法によって±5%の濃度差の範囲で実測し、その無次元数 $N_{T_M} (= T_M \cdot n)$ と $N_{Re}$ との関係を表示すると第2.21図となる。6枚パドル、6枚タービン羽根、2枚パドルの順で大き



第 2.21 図 混合時間数とレイノルズ数の関係



第 2.22 図 混合時間数 / 循環時間数とレイノルズ数の関係

くなっているが、羽根による差異は比較的小さいことがわかり、大体の傾向としては操作条件は異なるがNorwoodら<sup>29,39</sup>の結果に近いことがわかる。次に、循環流量 $q$ を測定するためにトレーサ応答の実験によって得られた循環時間 $T_P$ の無次元数 $N_{Tp}$  ( $=T_P n$ )と $M_{TM}$ との比を $N_{Re}$ に対して表示すると第2.2.2図のようになる。第2.2.2図からわかるように $N_{Re}$ が大きくなるにしたがって $N_{TM}/N_{Tp}$ は減少するが、 $N_{Re} \geq 300$ 以上ではほとんど一定となる。これらの関係を近似的に表示すると、(2.78)~(2.83)式のようになる。

$10 < N_{Re} \leq 300$ の場合

$$2 \text{ 枚バドル: } \log(N_{TM}/N_{Tp}) = -0.141 \log N_{Re} + 0.72 \quad (2.78)$$

$$6 \text{ 枚タービン羽根: } \log(N_{TM}/N_{Tp}) = -0.221 \log N_{Re} + 0.93 \quad (2.79)$$

$$6 \text{ 枚バドル: } \log(N_{TM}/N_{Tp}) = -0.251 \log N_{Re} + 1.04 \quad (2.80)$$

$N_{Re} > 300$ の場合

$$2 \text{ 枚バドル: } N_{TM}/N_{Tp} \doteq 2.4 \quad (2.81)$$

$$6 \text{ 枚タービン羽根: } N_{TM}/N_{Tp} \doteq 2.7 \quad (2.82)$$

$$6 \text{ 枚バドル: } N_{TM}/N_{Tp} \doteq 2.8 \quad (2.83)$$

$N_{TM}/N_{Tp}$ の値は槽内溶液が混合されるまでに循環流が何回循環するかを表わすものであり、トレーサ応答曲線が混合時間に到達する時間までの振動数にほぼ等しくなる。また $N_{Re} > 300$ について考えると $N_{TM}/N_{Tp}$ は6枚バドル、6枚タービン羽根、2枚バドルの順で小さくなっていることから混合されるまでの循環回数は小さいが、それだけ循環時間が大きいと考えられる。

## § 2.8 結 言

攪拌槽の混合の静特性および動特性をモデルによって解析するために槽の中心に混合作用が非常に激しい混合領域をもち、しかも低レイノルズ数から高レイノルズ数まで表示し得るモデルとして死空間、押し出し流れ、完全混合、固体的回転渦、短絡などによるモデルを提出した。このモデルを解析するために必要な未知の因子の値、すなわち槽径100mm、羽根径50mmの2枚バドル、6枚バドル、6枚タービン羽根の3種類の羽根について各混合領域の容積、循環流量、物質交換量などの値の測定を行なった。また提出したモデルと比較するためにvan de Vusseのモデルを解析するのに必要な攪拌槽全体の循環流量の測定を行なった。次にモデルを解析するのに直接必要ではないが、混合作用を知る基準の一つであり、スケールアップ

にも必要な混合時間の測定を行ない、循環時間との比について考察した結果、槽内の流体は羽根には無関係で約5回以下の循環回数で濃度  $\pm 5\%$  まで混合されることがわかった。以上のような回分操作による混合特性の値を測定する場合には、どのようなトレーサを用い、どのような検出器と検出方法を用いるかによって大きな影響を及ぼすので、攪拌溶液とトレーサの比重差と粘度差をでき得るかぎり小さくし、トレーサの検出に最も適した検出器と検出方法を用いるようにしなければならない。

トレーサとして食塩の濃厚溶液を用いた白金電極による伝導度法はトレーサのイオンの絶対量を検出するのに相当し、感度も非常によいが、増粘剤たとえばC・M・C、グリセリン、でん粉液などを用いると攪拌溶液のバック・グラウンドが高くなり、検出に必要な検定曲線の濃度範囲が小さく誤差を伴うようになる。また食塩の濃厚溶液(トレーサの注入量をでき得るかぎり小量にするために食塩の飽和に近い溶液)の比重は攪拌溶液に比べて高いために攪拌溶液との比重差が生ずる。さらに、増粘剤による高粘性溶液のトレーサとして食塩を水に溶かした濃厚溶液を用いると比重差は減少するが、逆に高粘性溶液との粘度差が大きくなってトレーサが細かく分散した状態になり均一に混合されずに不溶解性物質のような不均一な状態となる。高レイノルズ数域のように混合作用が非常に激しい場合には比重差の影響は比較的小さくなるので、攪拌溶液としてバック・グラウンドの低い蒸留水、トレーサとして食塩水を用いることができる。トレーサと水との比重差を小さくするために塩酸を用いて行なったところかなり良好な結果が得られることがわかった。混合作用の弱い低レイノルズ数域では増粘剤としてバック・グラウンドの低いイオン交換された水あめ、ナトロゾールなどを用いた。

CdSセルによる比色法の場合には、攪拌溶液に粉末の染料を直接溶かしてトレーサの濃厚溶液を作ればよいので、比重差や粘度差の影響はほとんどなくなり、増粘剤も透明であればよい。C・M・C・グリセリン、でん粉液、水あめ、ナトロゾールなどを用いることができる。しかしながらCdSセルの場合には白金電極の場合ほど感度がよくなく、測定に最も適した濃度の調節は難しい上に高粘性溶液では微小な気泡が無数に発生して検出誤差が大きくなる。そこで、これらのことを考えて伝導度法と比色法の両方を用いてそれぞれの特色を生かした測定を行ない、最も適当な値を得るようにしている。

以上のような混合特性すなわち混合領域、循環流量、物質交換量、全循環流量、混合時間などはモデルを解析するのに必要な値であり、それらの実測値は絶対的な値であるとは言い切れないが、これらの値をモデルに適用して解析した結果、その値の妥当性が判断されるだろう。

## 第 2 章 使 用 記 号

$C$	濃度	$[g/cm^3]$
$C_{\infty}$	回分操作の最終濃度	$[g/cm^3]$
$C_0(t)$	流出口の濃度	$[g/cm^3]$
$C_1(t), C_2(t), C_3(t), C_4(t)$	各点の濃度 ( (2.22) ~ (2.26) 式,	$[g/cm^3]$
$C_6(t)$	(2.69) 式参照)	
$C_0(s)$	流出口の濃度のラプラス変換量	$[g \cdot sec/cm^3]$
$C_1(s), C_2(s), C_3(s), C_4(s)$	各点の濃度のラプラス変換量 (第 1.10	$[g \cdot sec/cm^3]$
$C_5(s), C_6(s), C_7(s)$	図, 第 2.11 図参照)	
$D$	槽径	$[cm]$
$d$	羽根径	$[cm]$
$d_1$	羽根板の長さ	$[cm]$
$d_2$	羽根板の巾	$[cm]$
$d'_1$	固定的回転渦から羽根の先端までの距離	$[cm]$
$E(\phi)$	滞留時間分布	$[-]$
$F_s$	短絡量	$[cm^3/sec]$
$G(s)$	伝達関数	$[-]$
$G_1(s), G_2(s), G_3(s)$	各領域あるいは各ループの伝達関数	$[-]$
$G_4(s), G_5(s)$		
$\overline{G(s)}$	$= \lim_{s \rightarrow 0} \frac{dG(s)}{ds}$	$[sec]$
$M_E$	時間 $T$ の間に $E$ 点から $E$ 点まで循環する回数	$[-]$
$M_I$	時間 $T$ の間に $I$ 点から $I$ 点まで循環する回数	$[-]$
$M_{T_A \rightarrow A}$	$T_A \rightarrow A$ の頻度分布	$[-]$
$N$	羽根の回転数	$[min^{-1}]$
$N_Q$	全循環流量数 ( $= Q/nd^3$ )	$[-]$

$N_{Q_i}$	吐出流量数 ( $=Q_i/nd^3$ )	[—]
$N_{Q_\infty}$	高レイノルズ数域の全循環流量数 ( $=Q_\infty/nd^3$ )	[—]
$N_{Q_{i\infty}}$	高レイノルズ数域の吐出流量数 ( $=Q_{i\infty}/nd^3$ )	[—]
$N_q$	押し出し流れ領域の循環流量数 ( $=q/nd^3$ )	[—]
$N_{Re}$	レイノルズ数 ( $=nd^2/\eta$ )	[—]
$N_r$	物質交換量数 ( $=r/nd^3$ )	[—]
$N_{T_M}$	混合時間数 ( $=T_M \cdot n$ )	[—]
$N_{T_P}$	押し出し流れ領域の循環時間数 ( $=T_P \cdot n$ )	[—]
$n$	羽根の回転数	[ $\text{sec}^{-1}$ ]
$n\omega$	角速度	[ $\text{sec}^{-1}$ ]
$Q$	全循環流量	[ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ]
$Q_e$	同伴流量	[ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ]
$Q_i$	吐出流量	[ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ]
$q$	押し出し流れ領域の循環流量	[ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ]
$R_b$	完全混合領域	[—]
$R_d$	固体的回転渦領域	[—]
$R_p$	押し出し流れ領域	[—]
$r$	物質交換量	[ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ]
$r_c$	固体的回転渦の半径	[ $\text{cm}$ ]
$r_d$	羽根の半径	[ $\text{cm}$ ]
$r$	半径方向の距離	[ $\text{cm}$ ]
$T$	時間	[ $\text{sec}$ ]
$T_{A \rightarrow A}$	点Aから点Aまでの循環時間	[ $\text{sec}$ ]
$T_b$	$=V_b/r$	[ $\text{sec}$ ]
$T_C$	槽全体の $\alpha(t)/C_\infty$ 曲線の周期 ( ( 2.59 ) 式参照 )	[ $\text{sec}$ ]
$T_{C_1} \cdot T_{C_2} \cdot T_{C_3}$	槽全体の $\alpha(t)/C_\infty$ 曲線の第1, 第2, 第3 の周期 ( ( 2.59 ) 式参照 )	[ $\text{sec}$ ]
$T_e$	同伴流の滞留時間 ( $=V_e/Q_e$ )	[ $\text{sec}$ ]
$T_i$	吐出流の滞留時間 ( $=V_i/Q_i$ )	[ $\text{sec}$ ]



$T_M$	混合時間	[ sec ]
$T_P$	押し出し流れ領域の循環時間 ( $=V_P/q$ )	[ sec ]
$T_{P_0}$	押し出し流れ領域の $C(t)/C_\infty$ 曲線の立ち上がり がりがピークに到達するまでの時間 ( 第 2.8 図参照 )	[ sec ]
$T_{P_1}, T_{P_2}, T_{P_3}$	押し出し流れ領域の $C(t)/C_\infty$ 曲線の第 1 , 第 2 , 第 3 周期 ( 第 2.8 図参照 )	[ sec ]
$t$	時間	[ sec ]
$V_b$	完全混合領域の容積 ( 邪魔板なしの場合 )	[ $cm^3$ ]
$V'_b$	完全混合領域の容積 ( 邪魔板付きの場合 )	[ $cm^3$ ]
$V_C$	固体的回転渦領域の容積	[ $cm^3$ ]
$V_d$	死空間領域の容積	[ $cm^3$ ]
$V_e$	同伴流が通過する領域の容積	[ $cm^3$ ]
$V_{eff}$	有効容積	[ $cm^3$ ]
$V_i$	吐出流が通過する領域の容積	[ $cm^3$ ]
$V_P$	押し出し流れ領域	[ $cm^3$ ]
$V_t$	円周接線方向の速度成分	[ $cm/sec$ ]
$V_x, V_y, V_z$	$x, y, z$ 方向の流れの速度成分	[ $cm/sec$ ]
$w$	完全混合領域内の流動量	[ $cm^3/sec$ ]
$X$	濃度 $\Delta C$ ( $=\Delta C/C_\infty$ )	[ - ]
$x$	$x$ 方向の距離	[ $cm$ ]
$y$	$y$ 方向の距離	[ $cm$ ]
$z$	$z$ 方向の距離	[ $cm$ ]
$\epsilon$	拡散係数	[ $cm^2/sec$ ]
$\eta$	動粘度	[ $cm^2/sec$ ]
$\theta$	$=V/F$	[ sec ]
$\mu$	粘度	[ $c \cdot p \cdot$ ]
$\phi$	無次元時間 ( $=t/\theta$ )	[ - ]
$\phi_{L_0}$	$\phi$ 曲線の立ち上がり がりがピークに到達する までの無次元時間 ( 第 2.7 図参照 )	[ - ]

$\phi_b$	$=V_b/V$	(-)
$\phi'_b$	$=V'_b/V$	(-)
$\phi_c$	$=V_c/V$	(-)
$\phi_d$	$=V_d/V$	(-)
$\phi_p$	$=V_p/V$	(-)

## 第 2 章 引 用 文 献

1. 合葉:化学工学, 20, 280, 288, 593 (1956)
2. 合葉:化学工学, 21, 130, 139 (1957)
3. Aiba, S.: A.I.Ch.E. Jour., 4, 485 (1958)
4. Fossett, H.: Trans. Inst. Chem. Eng., 29, 332 (1951)
5. Fox, E. & Gex, V.: A.I.Ch.E. Jour., 2, 539 (1956)
6. Gray, J.: Chem. Eng. Progr., 59, 55 (1963)
7. 原田:京都大学学位論文 (1965)
8. Holmes, D., Voncken, R. & Dekker, J.: Chem. Eng. Sci., 19, 201 (1964)
9. 井上, 佐藤:化学工学, 30, 922 (1966)
10. 上和野, 山本, 永田:化学工学, 31, 365 (1967)
11. Kramers, H., Baars, G. & Knoll, W.: Chem. Eng. Sci., 2, 35 (1953)
12. Metzner, A. & Taylor, J.: A.I.Ch.E. Jour., 6, 109 (1960)
13. 永田, 柳本, 横山:化学工学, 21, 278 (1957)
14. 永田, 山本, 氏原:化学工学, 23, 130 (1959)
15. 永田, 山本, 橋本, 成瀬:化学工学, 23, 595 (1959)
16. 永田, 山本, 橋本, 成瀬:化学工学, 24, 99 (1960)
17. 永田, 山本, 植田, 吉岡:化学工学協会第25年会要旨集, P. 212 (1960)
18. Norwood, K. & Metzner, A.: A.I.Ch.E. Jour., 6, 432 (1960)
19. 沖田, 大山:化学工学, 27, 252 (1963)
20. Porcelli, J. & Marr, G.: I.E.C. Fundamentals, 1, 172 (1962)
21. Sach, J. & Ruston, J.: Chem. Eng. Progr., 50, 597 (1954)
22. 佐藤, 谷山:化学工学, 29, 153 (1965)
23. 高松, 沢田:化学工学, 30, 1025 (1966)
24. 高松, 長谷川, 沢田:制御工学, 11, 139 (1967)
25. 高松, 沢田:化学工学, 32, 1115 (1968)
26. 竹田, 星野:化学工学, 29, 509 (1965)

- 27. 谷山：京都大学学位論文（1965）
- 28. 山本：京都大学学位論文（1961）
- 29. 山本：最近の化学工学，P. 21，丸善（1964）
- 30. van de Vusse：Chem. Eng. Sci., 4, 178 (1955)
- 31. van de Vusse：Chem. Eng. Sci., 4, 209 (1955)
- 32. van de Vusse：Chem. Eng. Sci., 17, 507 (1962)

## 第 3 章 モデルの適用性

### § 3.1 緒 言

攪拌槽の流動機構は非常に複雑なために、それらに関する多数の因子の一般的な相関関係を得ることは容易ではなく、攪拌槽の研究も多種多様の観点にたたざるを得ない。その1つに槽内の流動状態を考慮し、混合過程をブロック線図によって表示したモデルをプロセス・ダイナミックス的な手法によって解析する研究がある。ブロック線図によるモデルの表示についても多数報告されているが、流動状態を考えて混合過程を一般的に表示したvan de Vusse<sup>14)</sup>のモデルなどはその代表的なものである。これはすでに述べたように攪拌槽の中心に混合作用の非常に激しい容積の無視小なる混合点を考え、その混合点を中心として3つのループによって混合過程を表示しているが、実際の流動状態を考えると羽根の中心に容積を有する混合領域を考えた方がより現実的であり、それだけ現象を適確に表現し得ると考えられる。そこで、筆者は混合領域を中心に考えて死空間、押し出し流れ、完全混合、固体的回転渦から成るモデルを提出し、第2章でそれらの容積、循環流量、物質交換量を種々のレイノルズ数について実測した結果について述べた。混合特性に関する定義および特性値の測定方法は絶対的なものではなく見掛け上のものである。またVusseのモデルのように混合過程を槽列モデルで表示した場合には、その槽数は実験的に直接求めることはできず、トレーサ応答などの結果から間接的に推算しなければならない。したがって、モデルの計算の結果と実験の結果とを比較、検討することによってはじめて混合特性値の妥当性とモデルの適用性について論じられるものである。

第3章では、連続混合操作によるインパルス応答とパルス応答の実験装置および実験方法について述べる。次に、混合領域を有すると考えたモデルを第2章で実測した混合特性値に基づいて滞留時間分布、ボード線図、モーメントなどを計算し、実験の結果と比較、検討している。また混合点を有すると仮定したVusseのモデルでは、未知の因子の値が実験値と対応させることによって推算しなければならないので、滞留時間分布、ボード線図、モーメントなどによって推算している。最後に、これらの2つのモデルを比較し、実際の混合過程をどの程度表示し得るかについて静特性および動特性の立場から考察している。

## § 3.2 連続混合操作の実験

### 3.2.1 インパルス応答の実験装置および実験方法

インパルス応答の実験は第3.1図のような装置で検出、測定を行ない、実験条件は第2.2図のような3種類の羽根と第2.1表のような回転数と粘度の範囲で $N_{Re}=20\sim 10^4$ について実験を行っている。

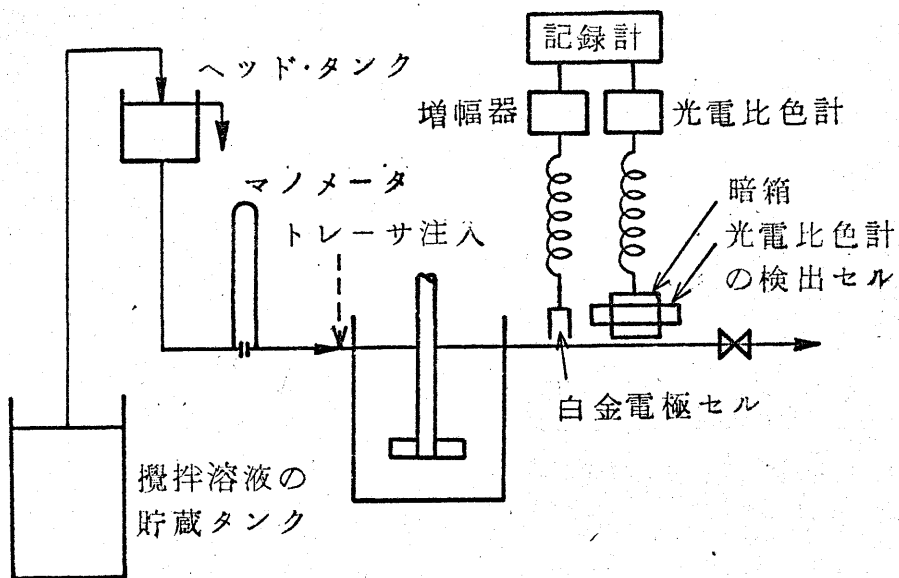
ヘッド・タンクから4 cc/secで攪拌溶液を連続的に供給し、ある時間後に攪拌槽の手前のパイプに開けた小さな穴から注射器によってほぼ瞬間的にトレーサを約1~2 cc注入する。

攪拌槽の流出口でトレーサの応答曲線を白金電極セルあるいは光電比色計によって連続的に検出する。検出された応答曲線は全て予め用意した検定曲線によって濃度に変換する。

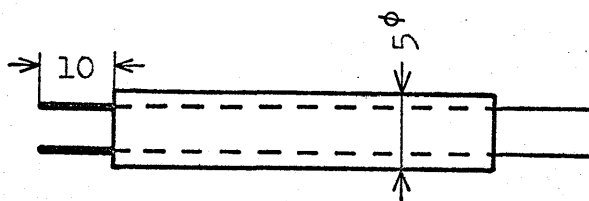
伝導度によって検出する場合には、種々の濃度の食塩水を用意しそれらを白金電極セルすなわち第3.2図に示すような径5 mmのガラス管に2本の白金電極を固定したものをを用いることによって伝導度を検出し、増巾して記録計に記録した目盛をプロットして検定曲線を作製している。その結果食塩水の濃度が $5 \times 10^{-3}$  mole/l ~  $10^{-2}$  mole/l の範囲では直線関係が得られ、1~2 ccの食塩の飽和溶液をトレーサとして攪拌槽に注入してその混合過程を連続的に検出することができる。

比色計によって検出する場合には、粉末の染料や墨汁を攪拌溶液に溶かしてトレーサ溶液を作る。比色法の検定曲線を作製する場合には、多量に用意した染料あるいは墨汁の溶液（トレーサの原液）を50 ccずつ10個のビーカーにとり、それぞれの溶液を攪拌溶液で2倍、3倍、4倍、……と薄めて溶液の濃度をモル数で表示する代りに原液の何%の希釈溶液であるかによって表示する。一方、それらの溶液を第3.3図に示すようなガラスあるいは透明なプラスチックの流入、流出管と同じ径の検出セルに入れゴム栓をし、コタキのAKA5号D型光電管比色計の暗箱に入れて比色計と連結した記録計の目盛を濃度と共にプロットすることによって検定曲線を作製する。

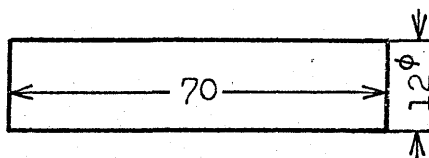
連続操作のインパルス応答の実験は、伝導度の場合には攪拌槽の流出管に穴を開けて白金電極セルを挿入し、比色計の場合には暗箱の両端に検出セル（検出管）が通るだけの穴を開けて流出液が暗箱の中の検出セルを通過して流出されるようにして連続的に検出している。記録紙に記録されたトレーサ応答曲線を検定曲線から濃度に換算し、記録紙速度から時間を求めて濃度と時間の曲線を作製する。さらにその応答曲線の積分値が1になるように曲線を換算すると滞留時間分布が得られる。



第3.1図 インパルス応答の実験装置



第3.2図 白金電極セル



第3.3図 光電比色計の検出セル

### 3. 2. 2 パルス応答の実験装置および実験方法

パルス応答の実験は第 3. 4 図のような装置を用いている。攪拌溶液をヘッド・タンクから 4 cc/sec の流量で小攪拌槽に連続的に流入させる。ある時間後にトレーサ溶液をトレーサ用のヘッド・タンクから小攪拌槽に注入する。トレーサを注入したために小攪拌槽のヘッドが増加した量はオーバーフローのパイプから取り除かれる。トレーサ溶液の注入装置および方法は種々考えられ、種々試みたが、トレーサ溶液の量が非常に小量なのでコックを手動で開いてパルス状に注入する方法が熟練した場合には最もよいことがわかる。小攪拌槽の大きさはその平均滞留時間が大体の攪拌槽の平均滞留時間の約 10 分の 1 程度になる大きさで、攪拌溶液とトレーサ溶液がほとんど瞬間的に混合されるような混合状態にしている。小攪拌槽が 1 個の場合よりも 2 個の方がよりなめらかなパルス状の入力波形を得ることができるので、小攪拌槽を 2 個直列に連結している。検出は攪拌槽の手前と流出後で入力波形と出力波形を連続的に検出し記録している。

インパルス応答の場合と同様に白金電極セルと光電比色セルの両方で検出を行ない、検出された入出力波形は検定曲線によって濃度に換算し、次式にしたがって入力に対する出力の応答を計算する。ある系について入力波形  $x(t)$ 、出力波形  $y(t)$  を考えると、その伝達関数  $G(j\omega)$  は

$$G(j\omega) = \frac{\int_0^{\infty} y(t) \exp(-j\omega t) dt}{\int_0^{\infty} x(t) \exp(-j\omega t) dt} \quad (3.1)$$

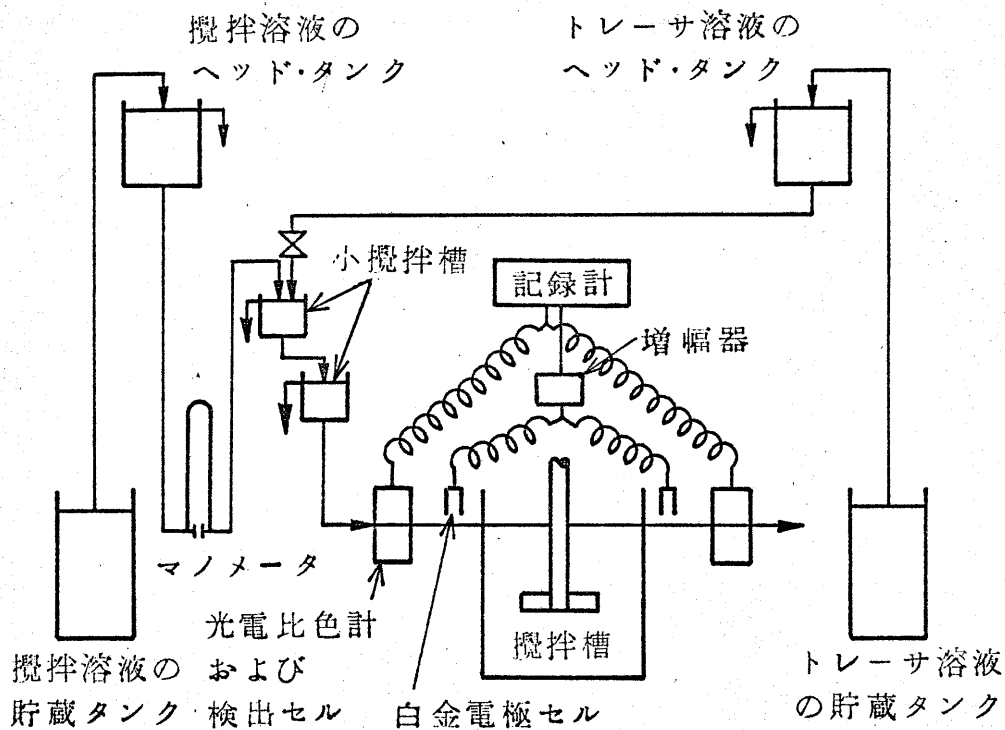
となり

$$\exp(-j\omega t) = \cos \omega t - j \sin \omega t \quad (3.2)$$

より

$$\begin{aligned} G(j\omega) = & \left[ \left\{ \int_0^{\infty} y(t) \cos \omega t dt \right\} \left\{ \int_0^{\infty} x(t) \cos \omega t dt \right\} + \left\{ \int_0^{\infty} y(t) \sin \omega t dt \right\} \right. \\ & \cdot \left. \left\{ \int_0^{\infty} x(t) \sin \omega t dt \right\} \right] + j \left[ \left\{ \int_0^{\infty} y(t) \cos \omega t dt \right\} \left\{ \int_0^{\infty} x(t) \sin \omega t dt \right\} \right. \\ & - \left. \left\{ \int_0^{\infty} y(t) \sin \omega t dt \right\} \left\{ \int_0^{\infty} x(t) \cos \omega t dt \right\} \right] / \left[ \left\{ \int_0^{\infty} x(t) \cos \omega t dt \right\}^2 \right. \\ & \left. + \left\{ \int_0^{\infty} x(t) \sin \omega t dt \right\}^2 \right] \quad (3.3) \end{aligned}$$





第3.4図 パルス応答の実験装置

$x(t) \cdot y(t)$  の時間を非常に大きな有限時間  $t_x \cdot t_y$  にとり,  $\Delta t_x \cdot \Delta t_y$  で区分して区分求積法を用いると

$$\int_0^\infty y(t) \cos \omega t \, dt \doteq \Delta t_y \sum_{i_y=1}^{N_y-1} y(i_y \Delta t_y) \cos \omega i_y \Delta t_y \quad (3.4)$$

$$\int_0^\infty y(t) \sin \omega t \, dt \doteq \Delta t_y \sum_{i_y=1}^{N_y-1} y(i_y \Delta t_y) \sin \omega i_y \Delta t_y \quad (3.5)$$

$$\int_0^\infty x(t) \sin \omega t \, dt \doteq \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \cos \omega i_x \Delta t_x \quad (3.6)$$

$$\int_0^\infty x(t) \cos \omega t \, dt \doteq \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \sin \omega i_x \Delta t_x \quad (3.7)$$

したがって

$R(\omega) =$

$$\begin{aligned} & \left\{ \left\{ \Delta t_y \sum_{i_y=1}^{N_y-1} y(i_y \Delta t_y) \cos \omega i_y \Delta t_y \right\} \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \cos \omega i_x \Delta t_x \right\} \right. \\ & + \left. \left\{ \Delta t_y \sum_{i_y=1}^{N_y-1} y(i_y \Delta t_y) \sin \omega i_y \Delta t_y \right\} \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \sin \omega i_x \Delta t_x \right\} \right\} / \\ & \left[ \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \cos \omega i_x \Delta t_x \right\}^2 + \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \sin \omega i_x \Delta t_x \right\}^2 \right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

$I(\omega) =$

$$\begin{aligned} & \left\{ \left\{ \Delta t_y \sum_{i_y=1}^{N_y-1} y(i_y \Delta t_y) \cos \omega i_y \Delta t_y \right\} \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \sin \omega i_x \Delta t_x \right\} \right. \\ & - \left. \left\{ \Delta t_y \sum_{i_y=1}^{N_y-1} y(i_y \Delta t_y) \sin \omega i_y \Delta t_y \right\} \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \cos \omega i_x \Delta t_x \right\} \right\} / \\ & \left[ \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \cos \omega i_x \Delta t_x \right\}^2 + \left\{ \Delta t_x \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \sin \omega i_x \Delta t_x \right\}^2 \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

となり、(3.8)、(3.9)式によって実数部と虚数部を計算し、(1.29)、(1.30)式よりボード線図を得ることができる。またHougenら<sup>1,2)</sup>は(3.10)式のような近似式を提出している。

$$G(j\omega) = \frac{\left\{ \frac{\sin(\omega \Delta t_y / 2)}{\omega \Delta t_y / 2} \right\}^2 \sum_{i_y=1}^{N_y-1} y(i_y \Delta t_y) \exp(-j\omega i_y \Delta t_y)}{\left\{ \frac{\sin(\omega \Delta t_x / 2)}{\omega \Delta t_x / 2} \right\}^2 \sum_{i_x=1}^{N_x-1} x(i_x \Delta t_x) \exp(-j\omega i_x \Delta t_x)} \quad (3.10)$$

実際には、入力波形と出力波形を10秒間隔で等分割し、(3.10)式にしたがって計算してボード線図を得ている。

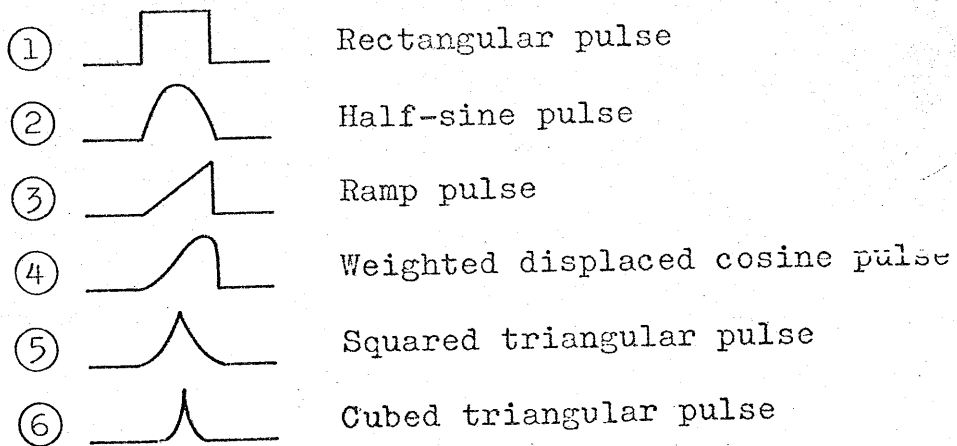
### 3.2.3 結 果 と 考 察

攪拌槽の連続操作によるトレーサ応答の検出は、白金電極セルによる伝導度法と光電比色法の2つの方法で行ない、いずれの場合とも予め用意した検出曲線によって濃度に換算している。両者の検出方法を考えると、回分操作の場合と同様に伝導度法は検出濃度が食塩のモル数で表わされ、イオシの量を検出することになって白金電極の細い部分のごく近辺の検出が可能であり、非常に感度もよい。しかしながら、食塩の飽和溶液は約1.36 g/cm<sup>3</sup>であるために攪拌溶液に食塩を溶かしてトレーサ溶液を作ると攪拌溶液との比重差が大きくなる。たとえば、食塩のトレーサ溶液を着色して注入すると、回転数が150 r.p.m.以上のような高レイノルズ数では槽内の流動が激しいため注入されたトレーサは槽内の循環流に追従できるがレイノルズ数が低い場合には停滞部分が生じ、トレーサの一部がそのまま槽底に沈殿して羽根の真下に集まり、それからゆっくりたつ巻き状に羽根に吸い込まれることが確認される。比重差を小さくするために食塩の代りにトレーサとして塩酸を用いるとかなり良好な結果を得ることができるが、低レイノルズ数のように増粘剤を用いる場合には増粘剤と反応するために用いることができない。

光電比色法の場合にはトレーサ溶液は攪拌溶液に直接粉末の染料を溶かして作るために比重差や粘度差の影響は全くなく、増粘剤を用いた場合でも全く同様であり、その上バック・グラウンドの影響もなく透明であればよいので、安価で染料を溶解し易い増粘剤を用いればよいことがわかる。しかしながら、ガラスあるいは透明なプラスチックで流入、流出管と同形の検出セルを用いてセル内を通過する流体の平均濃度を検出するためにセルのわずかなくもりや汚れが大きく影響することや伝導度ほど感度がよくないことがわかる。

以上のようなことから両者の検出方法を用いてそれぞれの特色を生かして測定を行なっている。

入力としてはインパルスの的にトレーサを注入する場合、注射器で約1秒以内で注入するとほとんど $\delta$ -関数的な入力波形が得られることがわかる。またパルス応答の場合には、入出力の応答を近似式によって周波数解析しているが、その場合ででき得るかぎり高周波数まで解析できる方が望ましい。種々検討した結果、第3.5図に示すように入力波形はRectangular pulse, Half-sine pulse, Ramp pulse などよりもWeighted displaced cosine pulse, Squared triangular pulse, Cubed triangular pulse などの方がよいことがわかり、これについてはHougenら<sup>1,2)</sup>の結果と一致する。

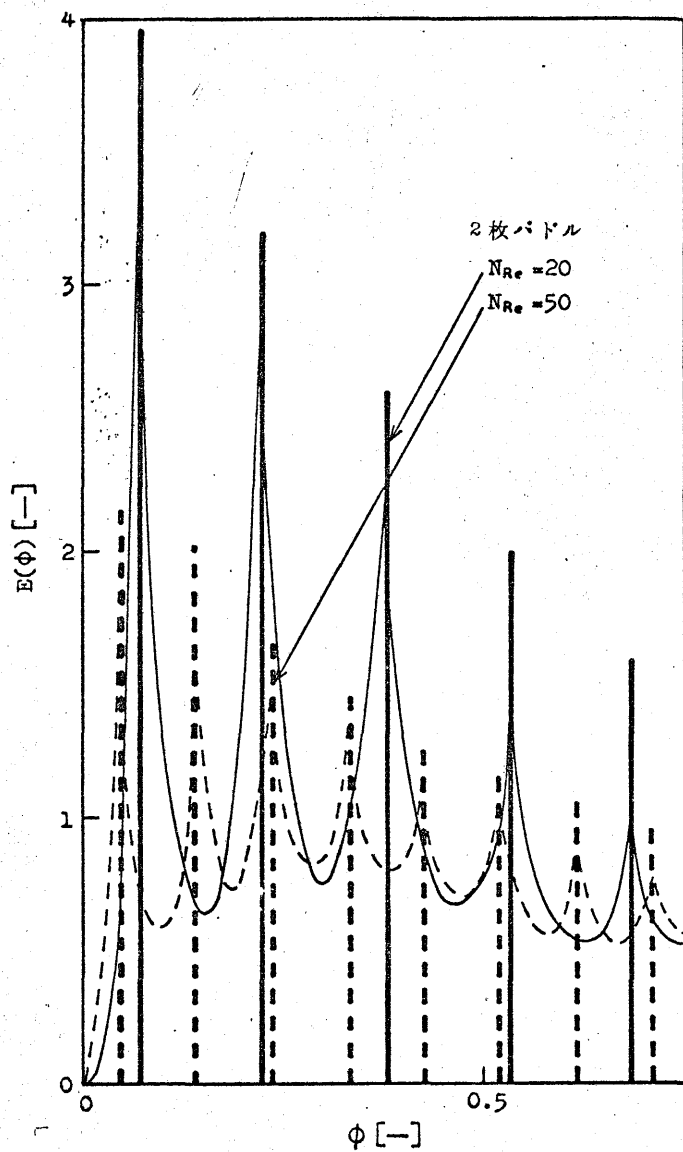


第3.5図 入力波形

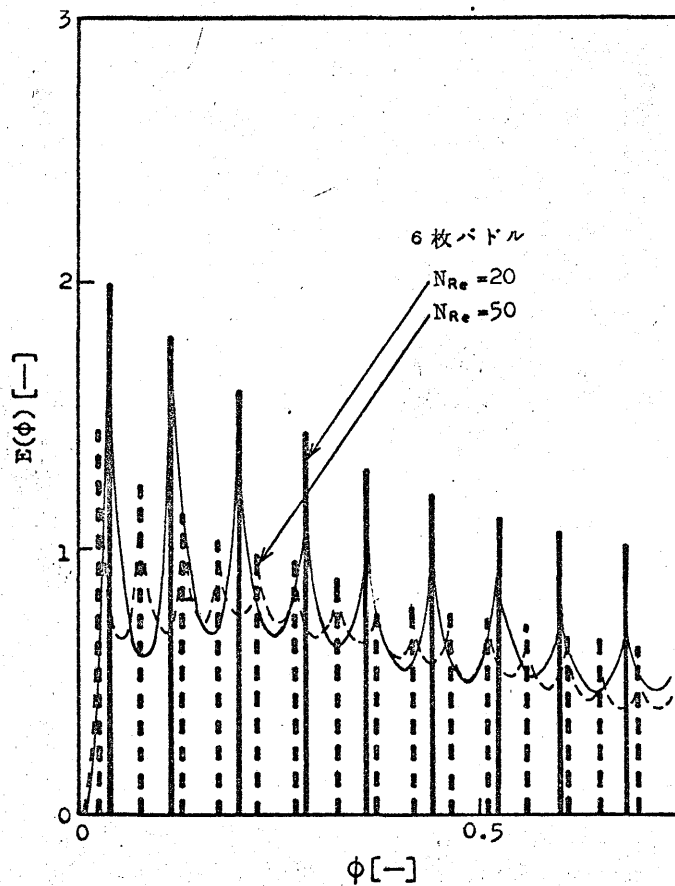
### § 3.3 混合領域を有するモデルの計算値と実験値 の比較および検討<sup>7,9,12)</sup>

#### 3.3.1 滞 留 時 間 分 布

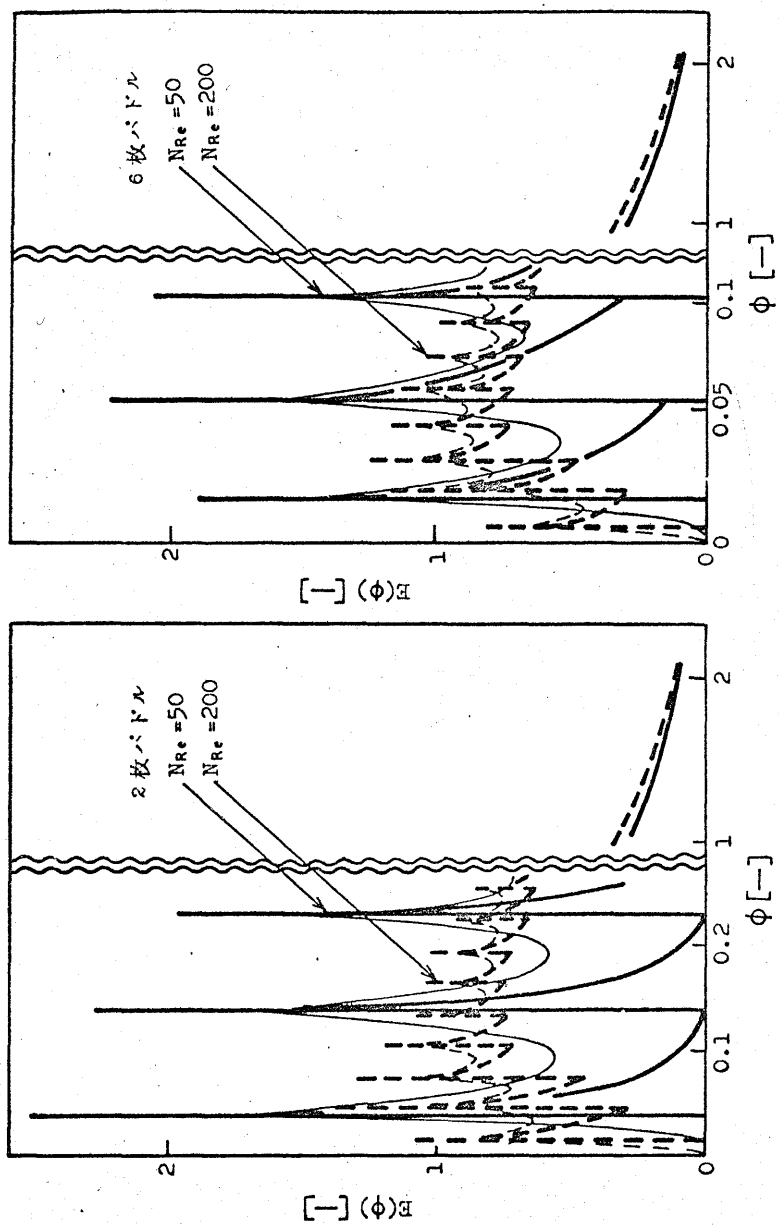
攪拌槽のモデルはⅠ領域、Ⅱ領域、Ⅲ領域のモデルに大別され、それらの滞留時間分布は、(1.18), (1.23), (1.28)式のように表わされるから、各領域の容積、循環流量、物質交換量がわかれば計算することができる。滞留時間分布を無次元時間 $\phi (=t/\theta)$ で2枚パドル、6枚パドルについて表示すると、第3.6図～第3.11図のようになる。Ⅰ領域では $N_{Re}=20$ を太実線、 $N_{Re}=50$ を太破線、Ⅱ領域では $N_{Re}=50$ を太実線、 $N_{Re}=200$ を太破線で表わし、Ⅲ領域は $N_{Re}=10^4$ について短絡量を種々の値にとって計算している。Ⅰ領域は押し出し流れとフィード・バックから成るモデルのためにインパルス列となり、その間隔も立ち上がりの時間以外は押し出し流れのおくれ時間に等しくなる。インパルス列の高さは全て無限大の高さであるが、各インパルスの荷重を有限の高さに換算して表示している。実際にトレーサ応答の実験を行なうと記録計には連続曲線となるから予想される連続曲線としてインパルス列を細実線、細破線で結んでいる。Ⅱ領域は押し出し流れと完全混合から成るモデルであるからⅡ領域の滞留時間分布はⅠ領域と同様のインパルス列と完全混合の影響によって各インパルス列を連続させる曲線とからなる。Ⅲ領域は完全混合と短絡によって表示されるが、滞留時間分布は短絡のために $\phi=0$ でインパルス状となり、 $\phi>0$ では完全混合の $E(\phi)=e^{-\phi}$ に近い曲線となる。短絡量は実験的に直接測定することが難しいために流入量に対する短絡量の比 $\lambda_s=0, 0.05, 0.1, 0.2$ について計算し、実験値と対応させることによって短絡量を推算するようにしている。第3.12図～第3.16図は低レイノルズ数から高レイノルズ数までインパルス応答の実験の結果であり、モデルの滞留時間分布の計算値と対応するものである。第3.12図、第3.14図は2枚パドルの $N_{Re}=20, 50, 200$ 、第3.13図、第3.15図は6枚パドルの $N_{Re}=20, 50, 200$ 、第3.16図は2枚パドルの $N_{Re}=10^4$ を実線、6枚パドルの $N_{Re}=10^4$ を破線で表わしている。ここで、 $N_{Re}=50$ の場合にはⅠ領域とⅡ領域の両方のモデルについて計算し、表わしているので、実験値もそれらと対応させるために重複させて示している。Ⅰ領域の場合はモデルの計算値がインパルス列であるから実験値のような連続曲線とは本質的に一致しない。またピークからピークまでの時間の間隔は全く一致しているとは言えない。モデルではピークからピークまでの時間 $\phi_{L1}, \phi_{L2}, \phi_{L3}, \dots$ は全く等しく、最初のピークまでの時間(立ち上がりの時間) $\phi_L$ だけがそれらの約 $1/2$ である。すなわち入力が一関数的に入り、押し出し流れの半分を滞留して最初にインパルス状の応答を示すまでの時間が $\phi_L$ であり、残りの半分以上をフィード・バックによって滞留する時間を $\phi_L''$ とすると、ピークからピークまでの時間は



第3.6図 I 領域のモデルの滞留時間分布



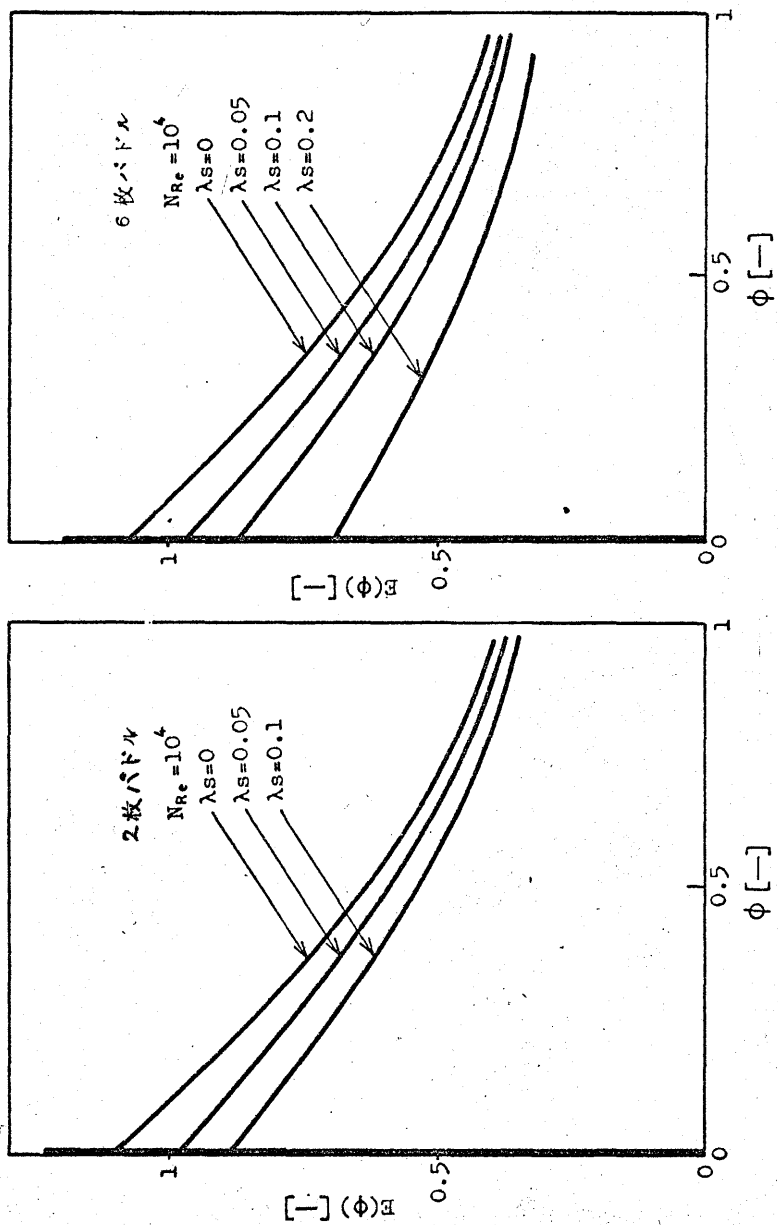
第3.7図 【領域のモデルの滞留時間分布



第 3.9 図 II 領域のモデルの滞留時間分布

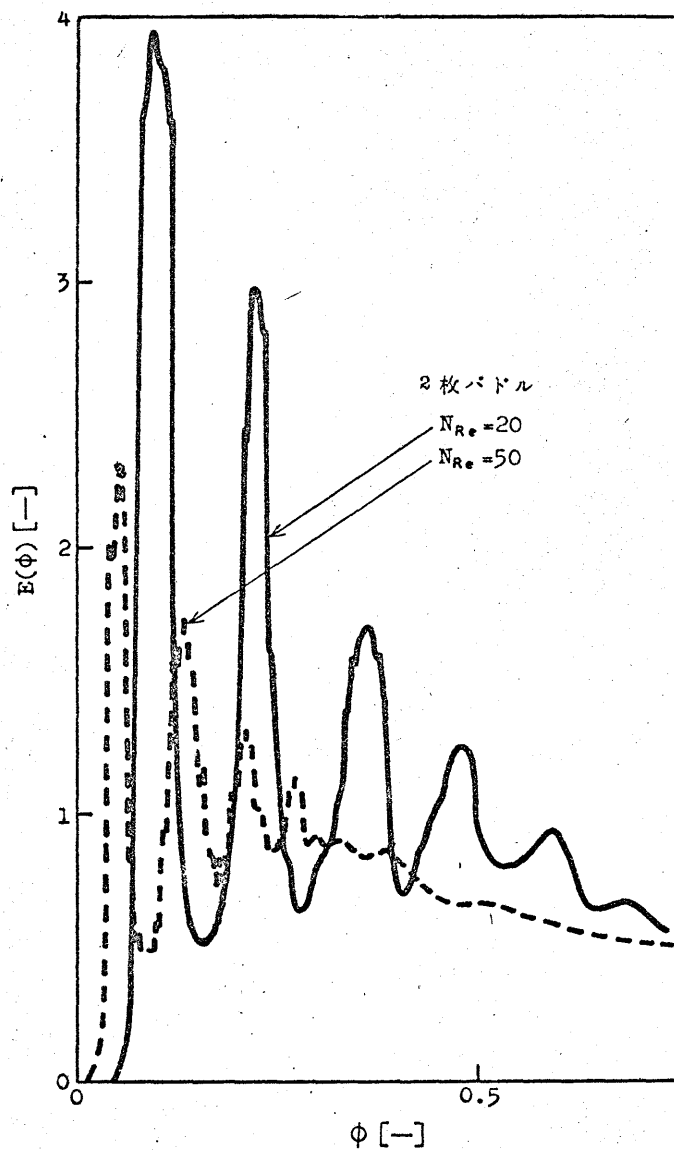
第 3.8 図 II 領域のモデルの滞留時間分布



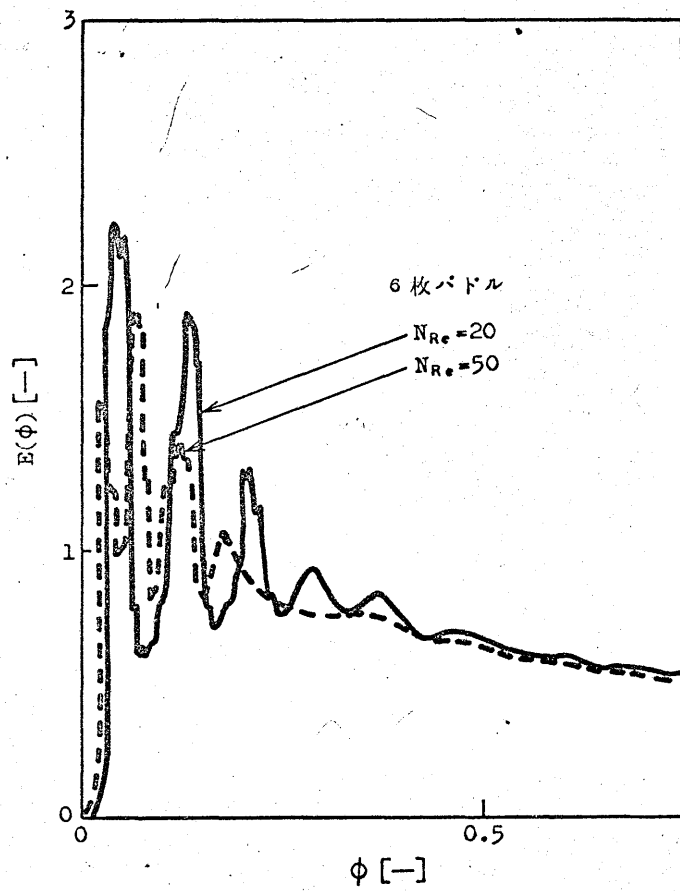


第3.10図 III 領域のモデルの滞留時間分布

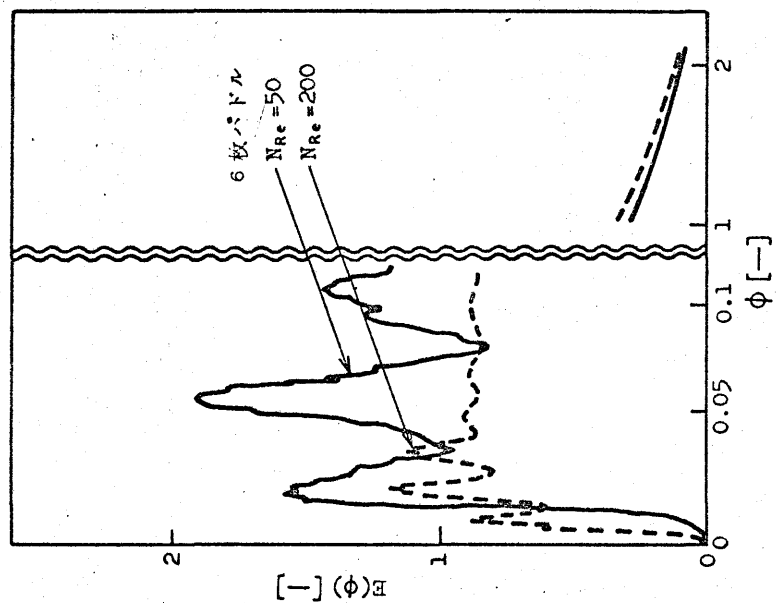
第3.11図 III 領域のモデルの滞留時間分布



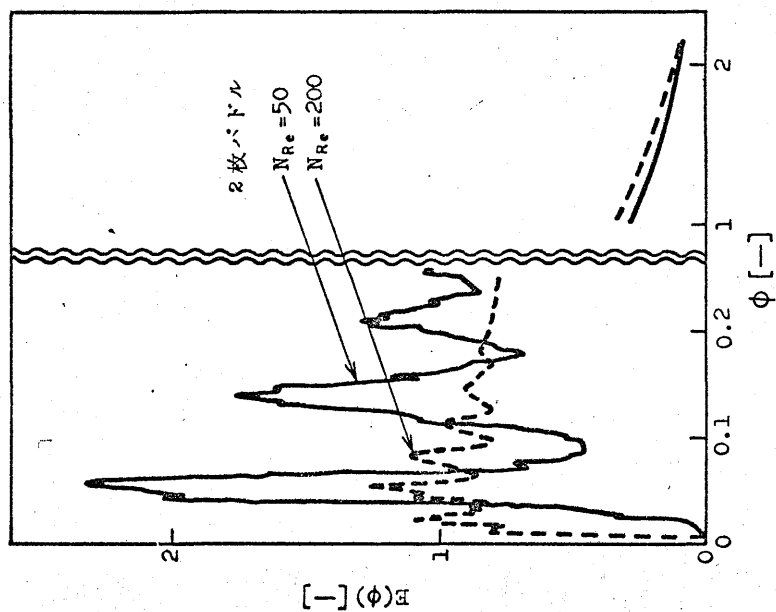
第 3.12 図 実験値の滞留時間分布



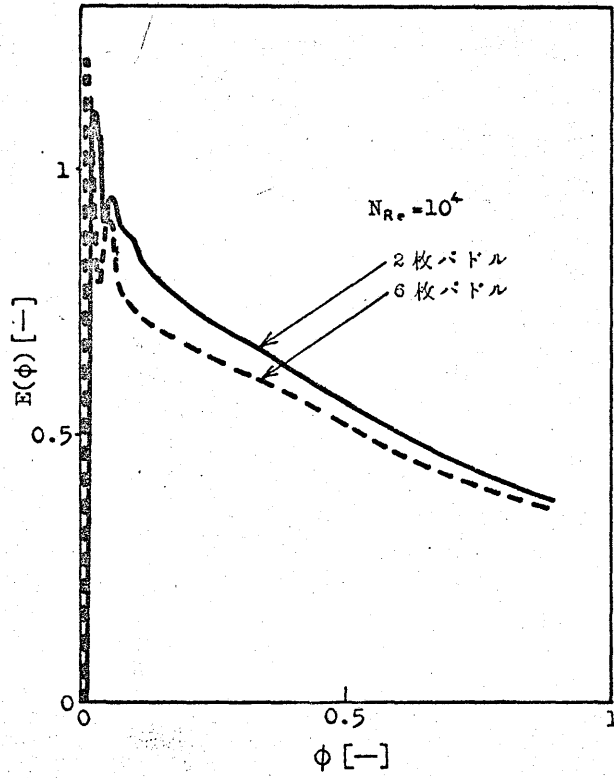
第 3.13 図 実験値の滞留時間分布



第3.15図 実験値の滞留時間分布



第3.14図 実験値の滞留時間分布

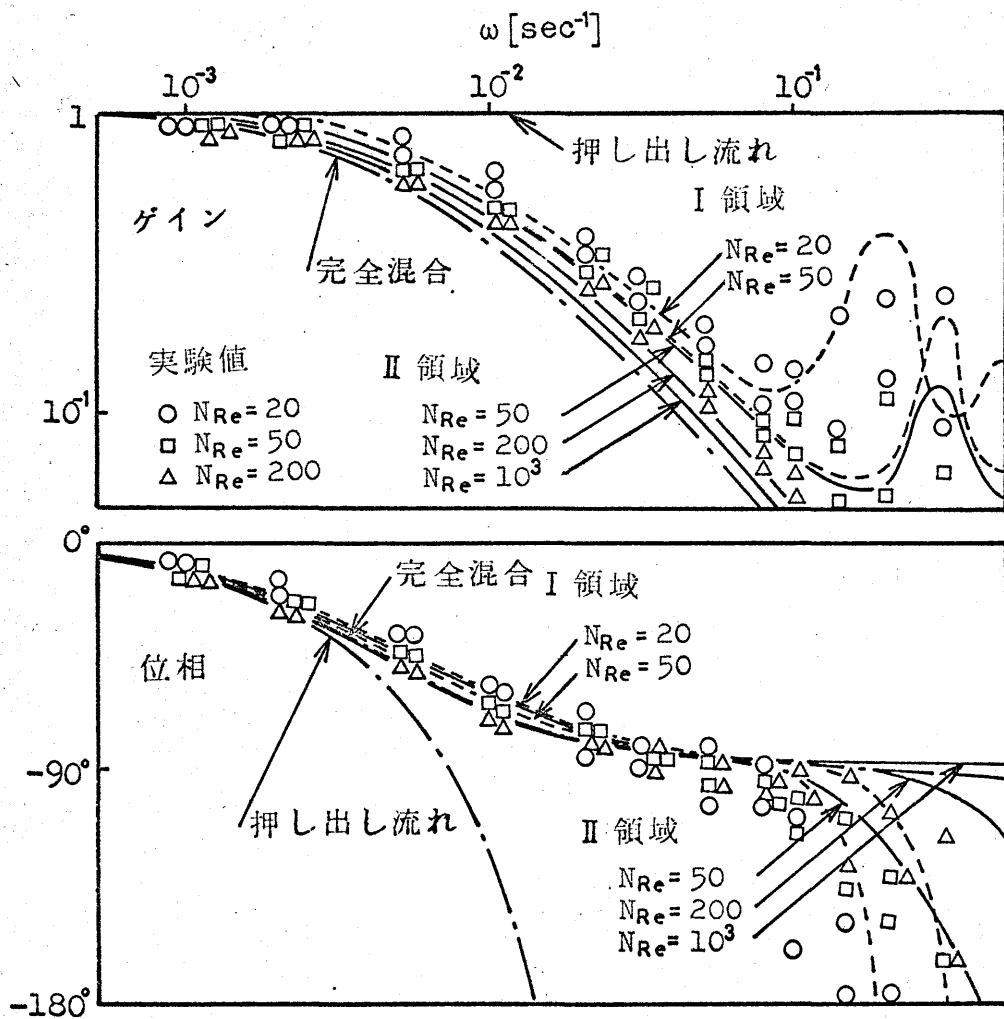


第 3.16 図 実験値の滞留時間分布

$\phi_L = \phi'_L + \phi''_L$  となる。実験の結果はモデルの  $\phi'_L$ ,  $\phi''_L$ ,  $\phi_L$  の値とは厳密には一致せず、とくに  $\phi'_L$  が一致しない。この主な原因としては、モデルが近似的であることや実験上の操作すなわちトレーサの入力が完全な  $\delta$ -関数ではなく、ほぼ瞬間的ではあるが有限な値の濃度でパルス状の波形であること、検出および測定器の感度、応答速度などの精度によること、粘性溶液の連続操作の実験が難しいことなどに原因すると考えられる。これらの原因や第 1.1 図 (a) と (b) の流動状態から予想されるインパルス応答を加味すると I 領域のモデルは低レイノルズ数域のインパルス応答をほぼ表現していると考えられる。II 領域の場合にもモデルのインパルス列の高さおよび  $\phi'_L$ ,  $\phi''_L$ ,  $\phi_L$  を I 領域と同様に考えると  $N_{Re} = 50, 200, 10^3$  の実験値をかなりよく表示していることがわかる。しかしながら、 $N_{Re} = 50$  について考えると 2 枚パドルは I 領域のモデルで表示されることがわかるが、6 枚パドルでは I 領域よりもむしろ II 領域のモデルによって表示した方が適当であることがわかる。III 領域の場合には短絡量を直接測定することができないので、短絡量を  $\lambda_S = 0$  (短絡のない場合), 0.05, 0.1, 0.2 について計算を行ない実験値と比較した結果、 $N_{Re} = 10^4$  では 2 枚パドルは  $\lambda_S = 0.05 \sim 0.1$ , 6 枚パドルでは  $\lambda_S = 0.1 \sim 0.2$  の値となることがわかり、III 領域のモデルでかなりよく表示できることがわかる。

### 3.3.2 ボード線図

連続操作についてモデルの計算値と実験値の対応関係を考えるのにボード線図による方法がある。(1.32), (1.33), (1.36), (1.37), (1.39), (1.40) 式にしたがって I 領域と II 領域のモデルの周波数解析を行ないボード線図を描くと第 3.17 図, 第 3.18 図のようになる。III 領域についてはほとんど完全混合の場合に近づくので省略している。第 3.17 図は 2 枚パドル, 第 3.18 図は 6 枚パドルで I 領域のモデルの計算値は破線で  $N_{Re} = 20, 50$ , II 領域のモデルの計算値は実線で  $N_{Re} = 50, 200, 10^3$  について表示している。実験値はパルス応答の実験結果を (3.10) 式にしたがって周波数  $\omega$  の値を適当にとって計算し、 $N_{Re} = 20, 50, 200$  についてプロットしている。第 3.17 図, 第 3.18 図からもわかるように、全体的には押し出し流れよりも完全混合の値に近づいていて、実験値は  $\omega = 0.15 \sim 0.2$  以上ではばらつきが起るが、それ以下の周波数では大体よくモデルの計算値に近づいていることがわかる。また 2 枚パドルの  $N_{Re} = 50$  の場合には I 領域のモデルで実験値を表示することができるが、6 枚パドルでは I 領域よりもむしろ II 領域のモデルで表示した方がよいことがわかり、滞留時間分布の場合と同じことが言える。



第 3.17 図 ボード線図に関するモデルの計算値と実験値  
(2 枚パドル)

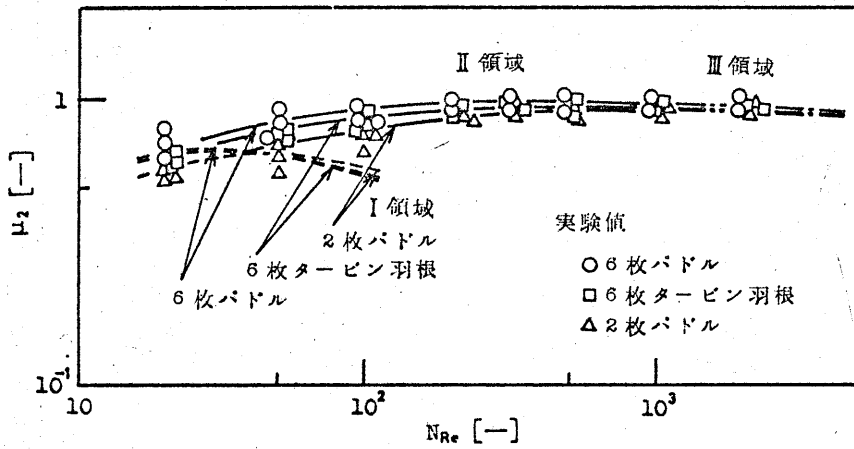




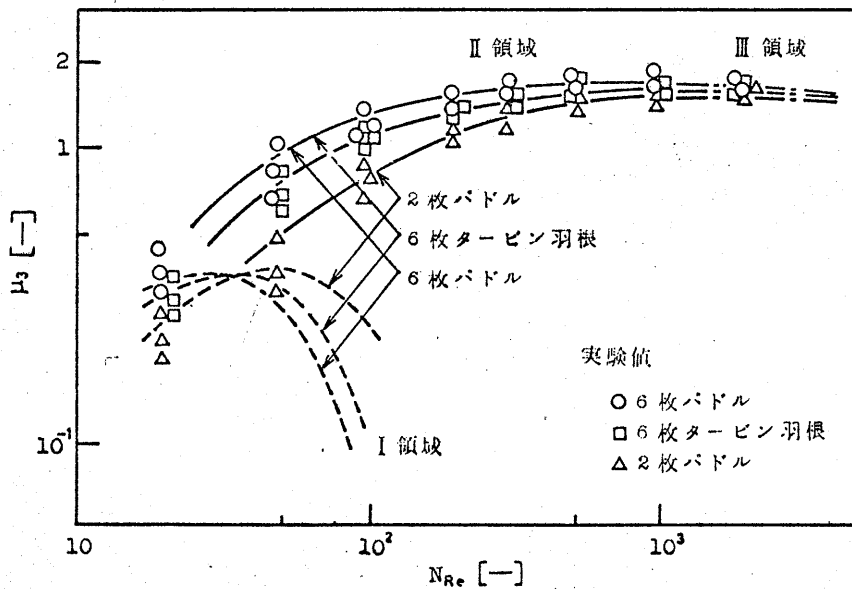
### 3.3.3 モーメント

3.3.1, 3.3.2 ではトレーサ応答の実験によって滞留時間分布とボード線図を求めて、モデルの計算値と対応させて検討を行なったが、それらは線図の上で計算値と実験値を比較したものであるから直観的なものである。このような定性的な方法以外に定量的な方法としてモーメントによって検討を行なってみる。モデルのⅠ領域、Ⅱ領域、Ⅲ領域の伝達関係(1.16), (1.17), (1.20), (1.21), (1.26), (1.27)式をそれぞれ1階, 2階, 3階, 4階まで微分し、見掛け上の平均滞留時間 $\theta$ を基準とした2次モーメントすなわち分散を(1.54)式, 3次モーメントすなわち歪度を(1.55)式, 4次モーメントすなわち尖鋭度を(1.56)式で計算することができる。またトレーサを $\delta$ -関数的に注入するインパルス応答によって得られた滞留時間分布について $\theta$ を基準とする2次, 3次, 4次モーメントを計算し、モデルの計算値と共に表示すると第3.19図, 第3.20図, 第3.21図のようになる。第3.19図は2次モーメント, 第3.20図は3次モーメント, 第3.21図は4次モーメントで2枚パドル, 6枚タービン羽根, 6枚パドルの3種類の羽根についてⅠ領域を破線, Ⅱ領域を実線, Ⅲ領域を1点鎖線で表示している。2次モーメント $\mu_2$ , 3次モーメント $\mu_3$ , 4次モーメント $\mu_4$ は押し出し流れの場合には, $\mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = 0$ であるが、完全混合の場合には $\mu_2 = 1$ ,  $\mu_3 = 2$ ,  $\mu_4 = 9$ となり全体的には低レイノルズ数域では押し出し流れの値に近く、高レイノルズ数域では完全混合の値に近づくことが認められる。 $\mu_2$ ,  $\mu_3$ ,  $\mu_4$ とも6枚パドル, 6枚タービン羽根, 2枚パドルの順で2枚パドルが最も小さな値を示しているのは、それだけ2枚パドルの混合作用が最も小さいことを表わしている。 $N_{Re} \geq 500$ では羽根の種類には関係なくほぼ一致している。滞留時間分布の実験値から計算した2次モーメントの値は再現性はあるが、3次, 4次モーメントの値はかなりばらつき、ことに低レイノルズ数域の値のばらつきは大きい。

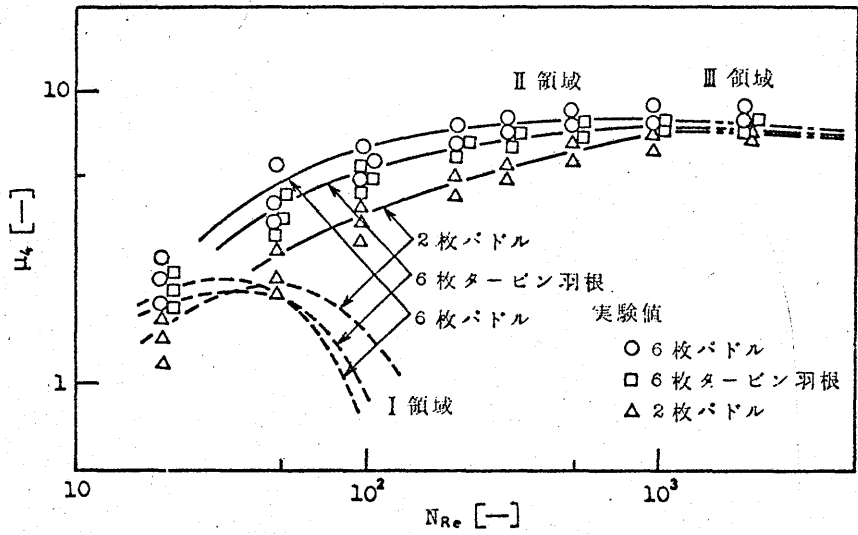
Levenspiel<sup>4,5)</sup>は死空間領域が存在する場合の滞留時間分布 $E(\phi)$ について $\phi > 2$ の $E(\phi)$ の面積は無視小であると言っているが、実際には5~10%の場合がありその影響を無視することができなくなる。第2章からも確認されるように $N_{Re} > 20$ では完全な死空間領域が存在すると考えるよりもむしろ停滞域と考えられ、非常にわずかではあるが混合作用に影響する。そのような停滞域が存在する低レイノルズ数域では $E(\phi) < 0.05$ の値が長時間続き、その $E(\phi)$ 曲線から $\phi \leq 2$ についてモーメントの計算すると大きな誤差が生ずる。検出, 測定器の精度を考えると、 $\phi > 10$ の $E(\phi)$ の値はあまり信頼性がないので、筆者は $\phi \leq 10$ についてモーメントの計算を行なっているが、 $\phi > 10$ の $E(\phi)$ の値を無視したための誤差は2次モーメントにはあまり影響を及ぼさないが、3次, 4次のような高次のモーメントにはかなりの影響がある。 $N_{Re} = 100$ の場合にはⅠ領域とⅡ領域のモ



第3.19図 2次モーメントに関するモデルの計算値と実験値



第3.20図 3次モーメントに関するモデルの計算値と実験値



第3.21図 4次モーメントに関するモデルの計算値と実験値

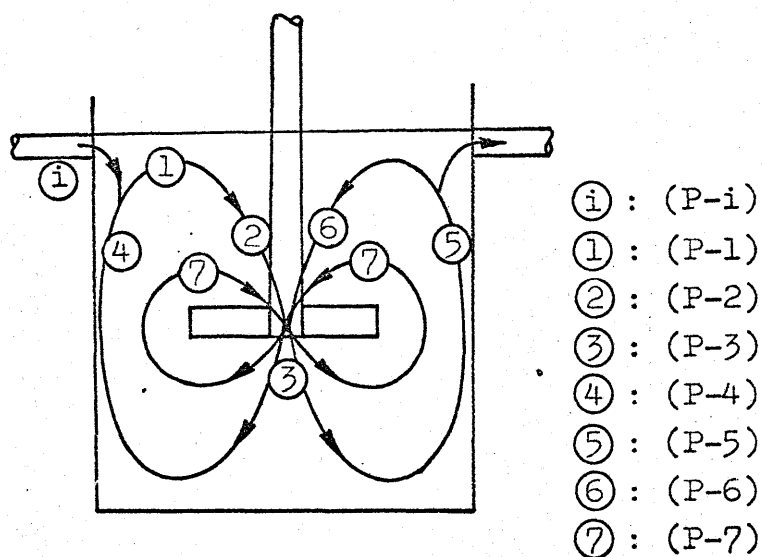
デルの値は大きな差異があり、実験値はⅡ領域のモデルの計算値に近い。 $N_{Re} \leq 50$  の場合には 2 枚パドルは両者の値がかなり一致し、実験値を表示することができる。しかしながら、2 枚パドルよりも混合作用の激しい 6 枚パドル、6 枚タービン羽根の場合には完全混合の容積が影響するので、押し出し流れと死空間領域のみで表示したⅠ領域のモデルとⅡ領域のモデルの計算値にかなりの差異があり、 $N_{Re} > 30$  の実験値はⅠ領域よりもⅡ領域のモデルで表示した方がよいことがわかる。すなわち 2 枚パドルの場合には  $N_{Re} \leq 50$  はⅠ領域、 $50 < N_{Re} \leq 10^3$  はⅡ領域、 $N_{Re} > 10^3$  はⅢ領域のモデルで表示され、混合作用の大きい 6 枚パドル、6 枚タービン羽根の場合には  $N_{Re} \leq 30$  はⅠ領域、 $30 < N_{Re} \leq 10^3$  はⅡ領域、 $N_{Re} > 10^3$  はⅢ領域のモデルで表示できる。実験で得られた滞留時間分布から 3 次、4 次モーメントのような高次モーメントの値を計算することは検出、測定誤差や計算誤差が積算されるためにばらつきは大きくなり再現性が少なくなる可能性もあるが、第 3.19 図のような 2 次モーメントから得られるわずかな値の差異は 3 次、4 次モーメントによってさらに明確となるだろう。また羽根の種類には関係なくモデルの計算値と実験値は 2 次、3 次、4 次モーメント共に低レイノルズ数から高レイノルズ数に近づくにしたがって同じ傾向で増加することからインパルス応答によって求められた滞留時間分布は分散、歪度、尖鋭度に関して同じ傾向性を有することがわかる。

### § 3.4 混合点を有するモデルの計算値と実験値 の比較および検討<sup>6, 8, 10, 11)</sup>

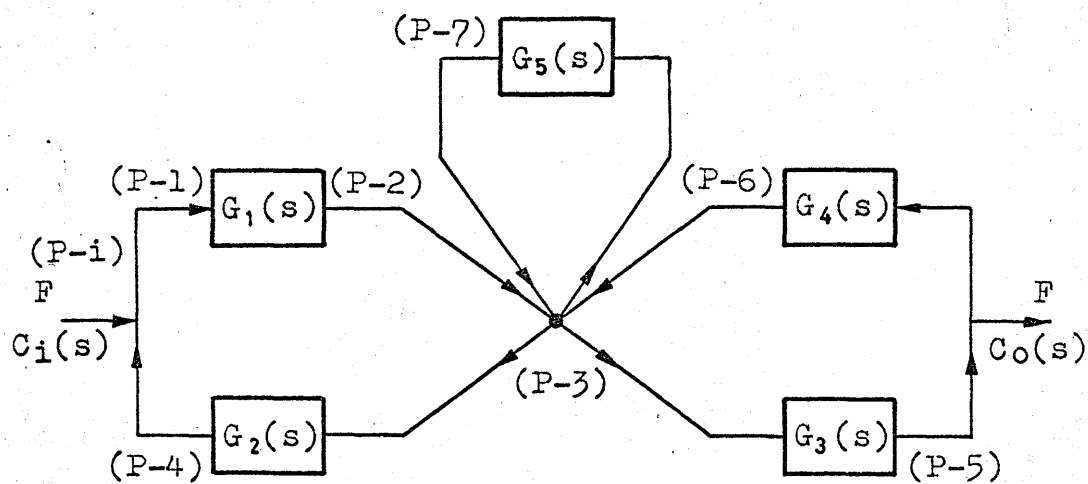
Vusse のモデルの未知の因子  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  の値を求める場合、モデルの滞留時間分布とボード線図を種々の  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  の値について描く。次に、インパルス応答の実験を行なって滞留時間分布とボード線図を求め、モデルの計算値と対比させることによってそれぞれの値を各レイノルズ数について求めることができる。しかしながら、この場合には  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $m$  の値のとり方によって 2 つの線図が近接したり、一致する場合が起るので、最も適当な値を決定することが難しくなる。

第 3.22 図のようなモデルに種々の位置  $(P-i)$ ,  $(P-1)$ ,  $(P-2)$ ,  $(P-3)$ ,  $(P-4)$ ,  $(P-5)$ ,  $(P-6)$ ,  $(P-7)$  を考えると、それらの各位置は第 3.23 図に示すようになる。そこで、入力と出力の位置を種々とした場合のモデルの計算値と実験値を対比すれば、未知の因子の値が推算できる。第 3.1 表は種々の入力と出力の位置に関する伝達関数を表示している。

ここで、



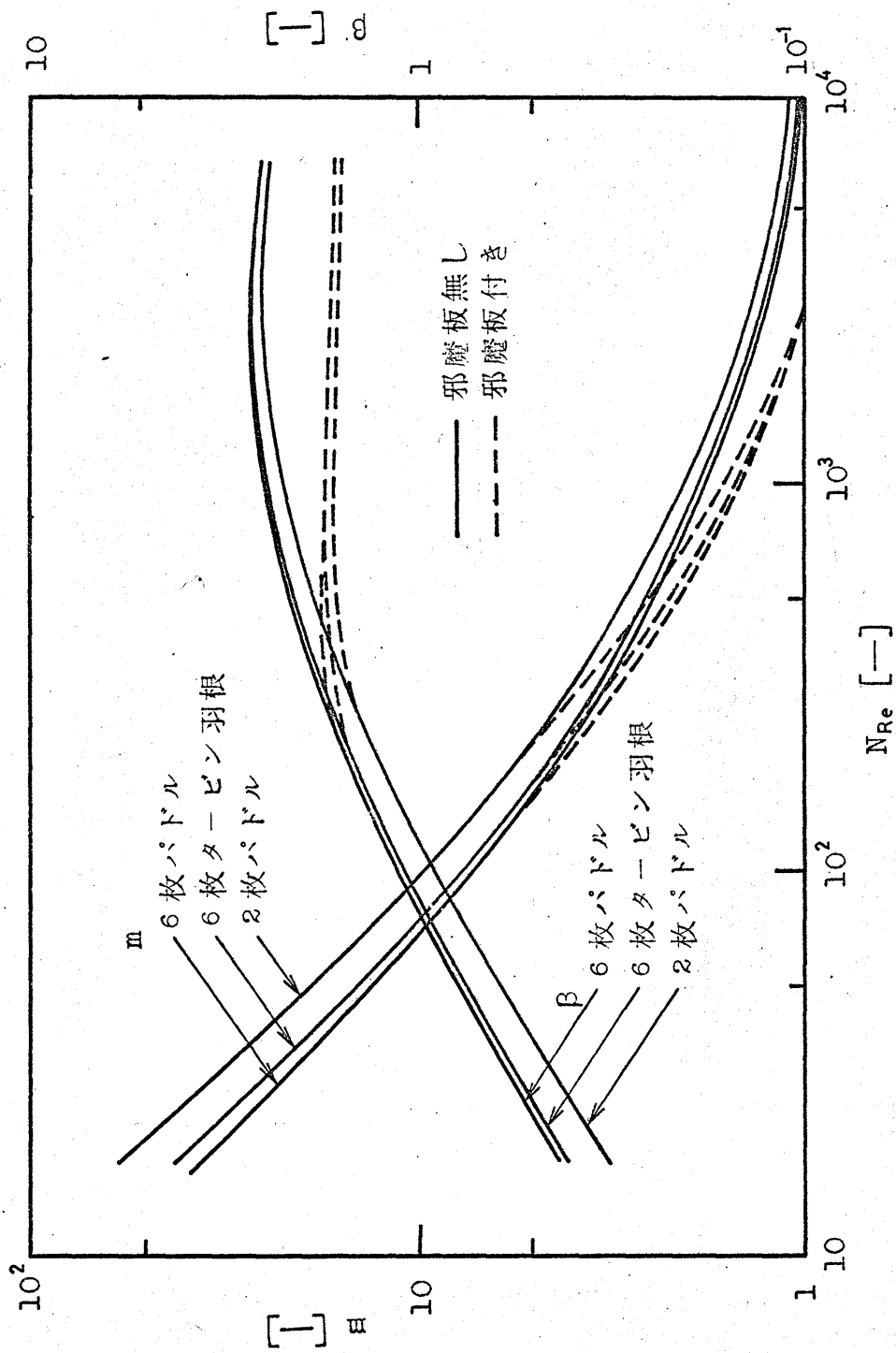
第 3.22 図 攪拌槽内の入力，出力の位置



第 3.23 図 Vusse のモデルの入力，出力の位置

第3.1表 種々の入力と出力の位置に関する伝達関数の式

	出力 ／ 入力	伝達関数の式			
1	$\frac{C_1(S)}{C_i(S)}$	$\frac{(1+\alpha) - (\alpha_2 + \alpha_3) G_1(S)}{(1+\alpha_1)(1+\alpha - \alpha G^*(S))}$	8	$\frac{C_7(S)}{C_1(S)}$	$\frac{(1+\alpha_1) G^*(S)}{\alpha_1 G_2(S)}$
2	$\frac{C_3(S)}{C_i(S)}$	$\frac{G_1(S)}{(1+\alpha) - \alpha G^*(S)}$	9	$\frac{C_4(S)}{C_3(S)}$	$G_2(S)$
3	$\frac{C_4(S)}{C_i(S)}$	$\frac{G_1(S) G_2(S)}{(1+\alpha) - \alpha G^*(S)}$	10	$\frac{C_5(S)}{C_3(S)}$	$G_3(S)$
4	$\frac{C_5(S)}{C_i(S)}$	$\frac{G^*(S)}{(1+\alpha) - \alpha G^*(S)}$			$\frac{(1+\alpha) - (\alpha - \alpha_3) G^*(S)}{\alpha_1 G_4(S)}$
5	$\frac{C_3(S)}{C_1(S)}$	$\frac{1+\alpha_1}{\alpha_1 G_2(S)}$	11	$\frac{C_5(S)}{C_4(S)}$	$\frac{G_3(S)}{G_2(S)}$
6	$\frac{C_4(S)}{C_1(S)}$	$\frac{(1+\alpha_1) G^*(S)}{(1+\alpha) - (\alpha - \alpha_2) G^*(S)}$			$\frac{(1+\alpha) - (\alpha - \alpha_2) G^*(S)}{\alpha_2 G^*(S)}$
7		$\frac{(1+\alpha_1) G^*(S)}{(1+\alpha)}$	12	$\frac{C_3(S)}{C_7(S)}$	$\frac{1}{G^*(S)}$
	$\frac{C_5(S)}{C_1(S)}$	$\frac{\{1+\alpha_1\} \{ (1+\alpha) - (\alpha + \alpha_2) \times G^*(S) \}}{\alpha_1 \alpha_2 G^*(S)}$	13	$\frac{C_5(S)}{C_7(S)}$	$\frac{G_3(S)}{G_5(S)}$
		$\frac{(1+\alpha_1) G_3(S)}{\alpha_1 G_2(S)}$			$\frac{G_3(S)}{G^*(S)}$



第3.24図 Vusseのモデルの $m$ および $\beta$ の値

$$\alpha_1 = \frac{q_1}{F} \quad (3.11)$$

$$\alpha_2 = \frac{q_2}{F} \quad (3.12)$$

$$\alpha_3 = \frac{q_3}{F} \quad (3.13)$$

$G^*(S)$ は(1.77)式の総括伝達関数である。

実際には、小さな攪拌槽内に種々の位置を定めて入力と出力を検出し、解析することは難しいので、計算値と実験値の対応関係から未知の因子の値を決定する場合には次のような方法で行なっている。§2.6で得られた回分操作による全循環流量 $Q$ から $\alpha (=Q/F)$ を求め、§2.3で得られた押し出し流れと完全混合の領域の和を有効容積 $V_{eff}$ と考えると有効容積に関する見掛け上の平均滞留時間 $\theta'$ がわかるので、 $\beta = \tau/m = \theta'/m (1 + \alpha)$ を満足するような $\beta$ と $m$ の値を求めることができる。このような方法で得られた各因子の値をレイノルズ数について表示すると第3.24図のようになる。

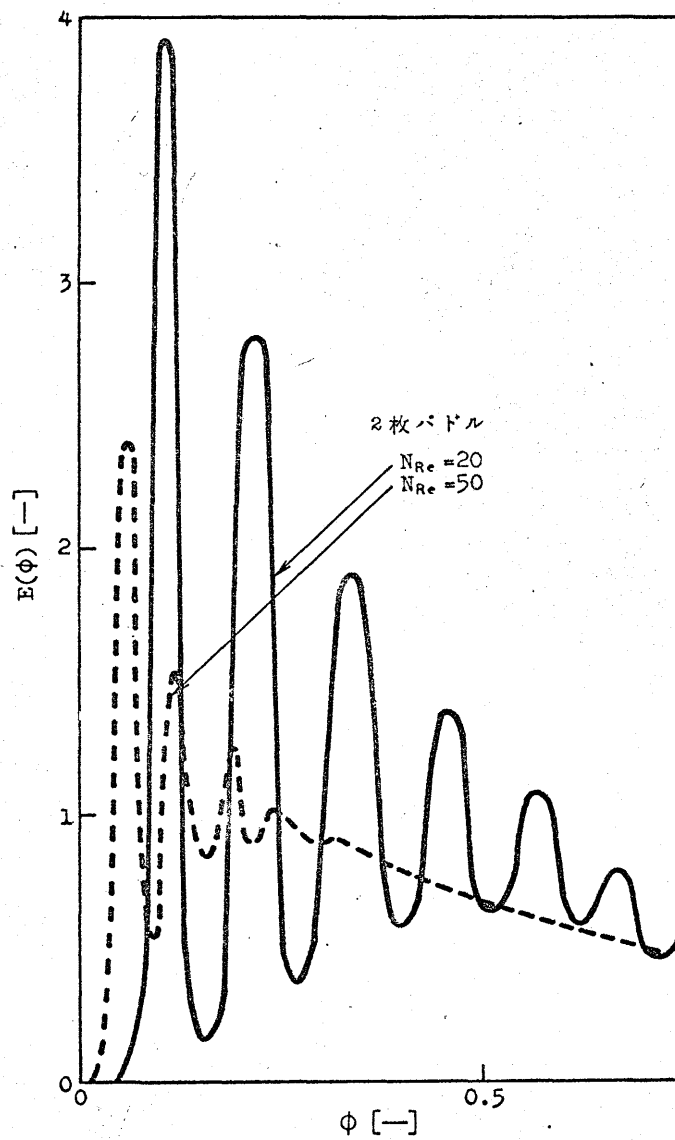
#### 3.4.1 滞留時間分布

第3.24図から $\beta$ と $m$ の値がわかるので、(1.81)、(1.82)、(1.83)式から滞留時間分布を求めることができる。その一例を2枚パドルについて表示すると、 $N_{Re} = 20,500$ の場合には第3.25図、 $N_{Re} = 200,10^5$ の場合は第3.26図に示すようになる。第3.25図、第3.26図からもわかるように滞留時間分布は連続な曲線となり、混合領域を有するモデルの滞留時間分布のようにインシス列、とくにI領域では不連続な曲線となる場合と本質的な相異が認められる。第3.12図、第3.14図、第3.16図の実験値と比較すると、実験値をかなり適確に表示していることが認められるが、インシス応答の実験から得られる微妙な応答曲線の表現にはやや欠けているように考えられる。

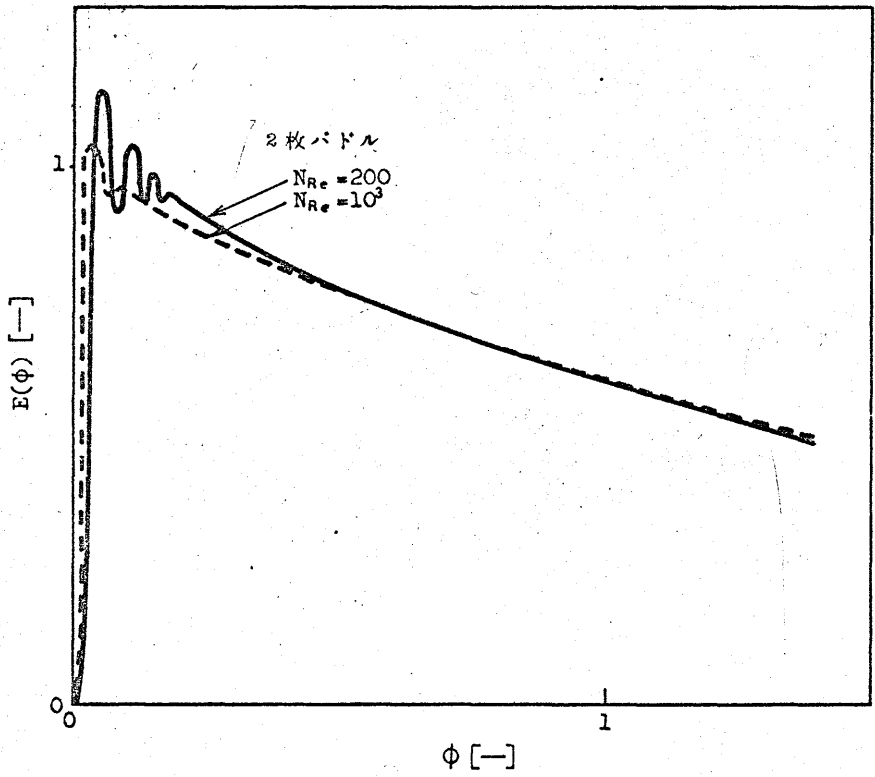
#### 3.4.2 ボード線図

(1.89)、(1.90)式にしたがってボード線図を描くと、2枚パドルでは第3.27図、6枚パドルでは第3.28図のようになる。全体的には低レイノルズ数の場合でも押し出し流れよりはむしろ完全混合に近づいていることが認められる。第3.17図、第3.18図と比較すると、低レイノルズ数域ではわずかな差異が認められるが、混合領域を有するモデルと大体よく一致し、実験値をも表示することがわかる。

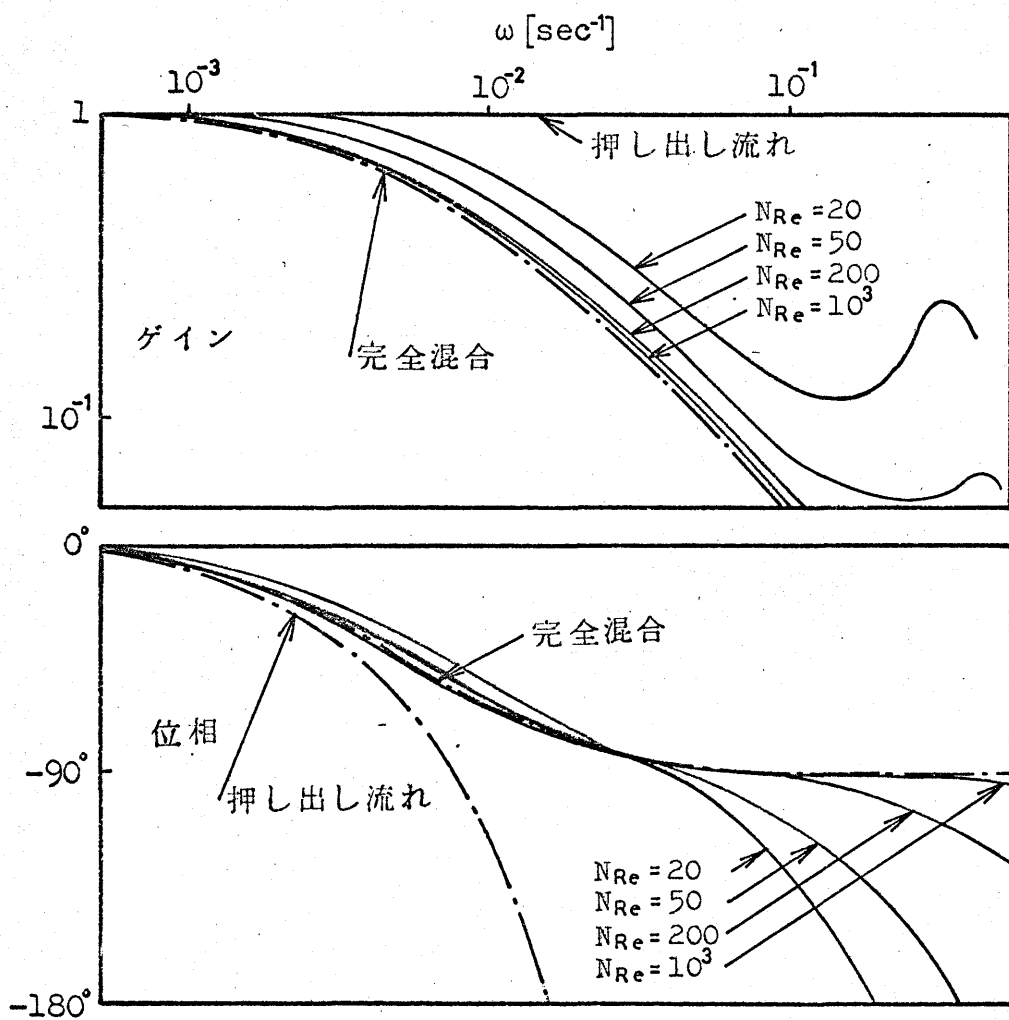




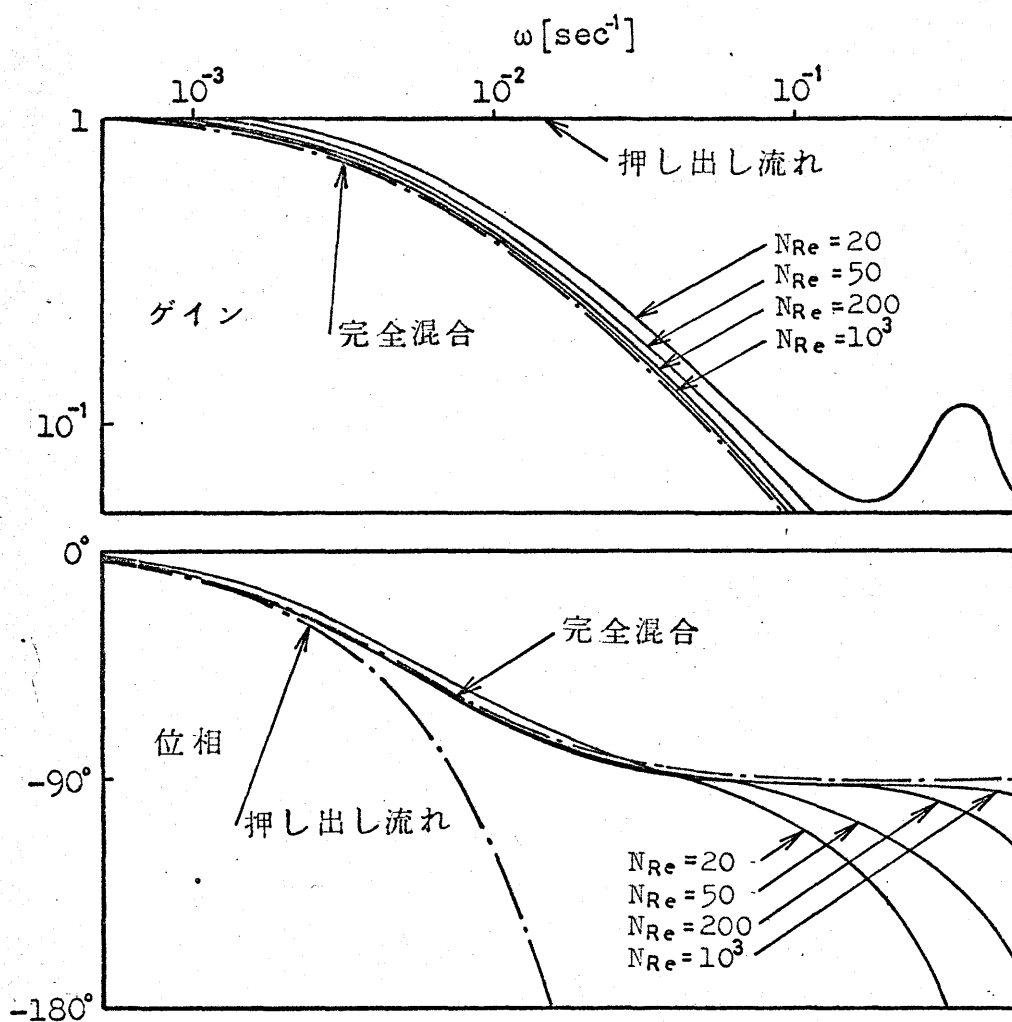
第3.25図 Vusseのモデルの滞留時間分布



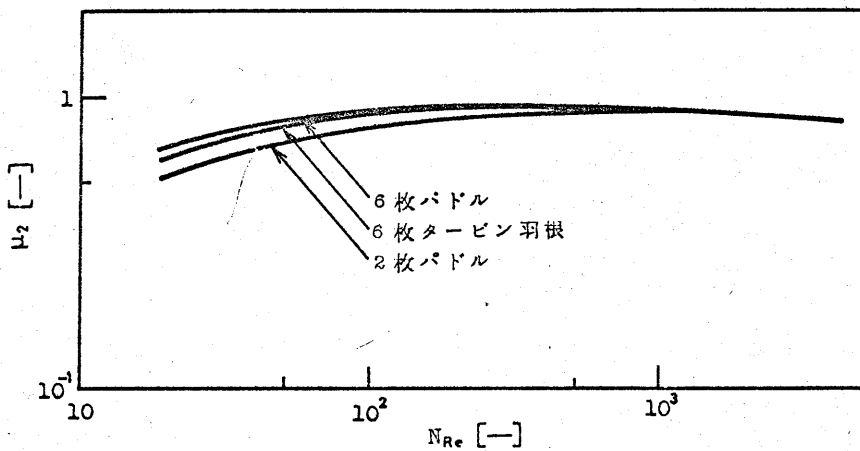
第 3.26 図 Vusse のモデルの滞留時間分布



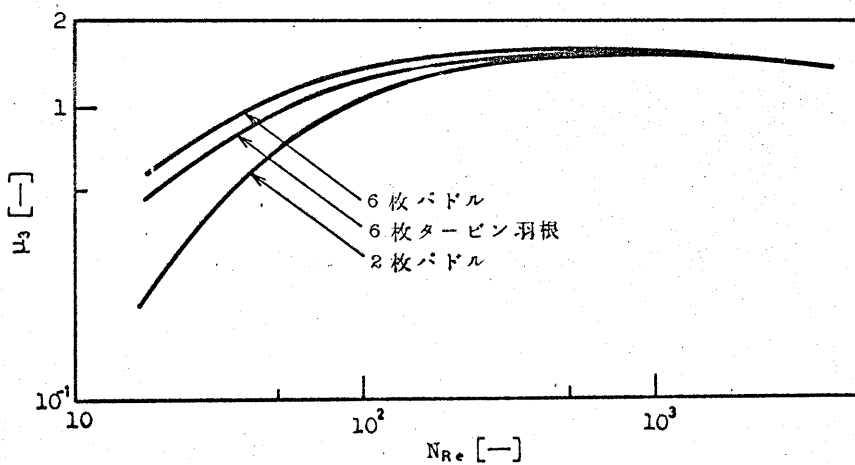
第 3.27 図 Vusse のモデルのボード線図 (2 枚パドル)



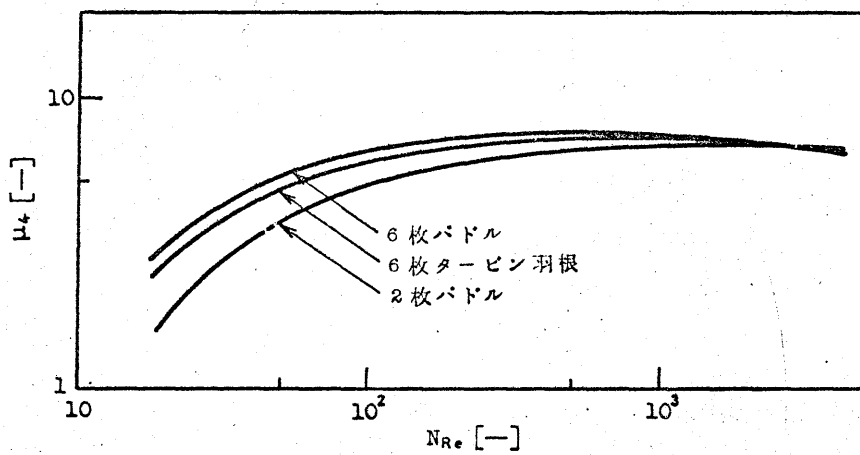
第 3.28 図 Vusse のモデルのボード線図 (6 枚パドル)



第 3.29 図 Vusse のモデルの 2 次モーメント



第 3.30 図 Vusse のモデルの 3 次モーメント



第3.31図 Vusseのモデルの4次モーメント

### 3.4.3 モーメント

滞留時間分布とボード線図に関してVusseのモデルの計算値と実験値を対比させることによって得られた第3.24図に示すような $\beta$ と $m$ の値を用いて(1.92), (1.93), (1.94)式から2次, 3次, 4次モーメントの計算を行なった。Vusseは高レイノルズ数域における固体的回転渦の影響については論議していないが, ここでは固体的回転渦の領域を死空間領域と考えて邪魔板の無い場合について表示すると, 2枚パドル, 6枚タービン羽根, 6枚パドルのモーメントは第3.29図, 第3.30図, 第3.31図のように表わされる。高レイノルズ数域では $\mu_2 = 1$ ,  $\mu_3 = 2$ ,  $\mu_4 = 9$ の値に近づき, 第3.19図, 第3.20図, 第3.21図の実験値と比較するとほぼ実験値と一致し, 提出した混合領域を有するモデルのモーメントと同じ傾向となることがわかる。これらのことからVusseのモデルの適用性とモデルの計算値と実験値の対比から得られた $\beta$ と $m$ の値の妥当性が認められる。また低レイノルズ数域では計算値と実験値にわずかな差異が見られる。これは対応関係から推算された未知の因子の値に関係すると考えるよりもむしろVusseのモデルは乱流状態の高レイノルズ数には適用するが, 層流状態の低レイノルズ数域にはあまり適用しないことを表わしていると考えられる。

## § 35 結 言

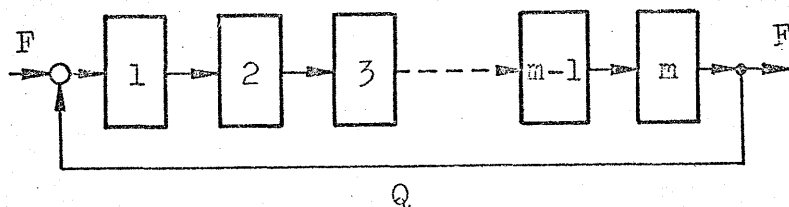
本章では, 攪拌槽の中心に混合作用の非常に激しい部分として完全混合領域を有するモデルを提出し, 解析を行なった。解析に必要な未知の因子の値を第2章のような方法で測定し, それらの混合特性の値を用いてフローパターンが変わらないと考えられる見掛け上の平均滞留時間 $\theta \doteq 200$ 秒で連続操作を行ないモデルの適用性を試みた。滞留時間分布, ボード線図,  $\theta$ を基準とした滞留時間分布の2次, 3次, 4次モーメントなどをモデルから計算し, インパルス応答とパルス応答の実験値と対比させたところ提出したモデルはかなりよく実験値を表示することがわかった。また実験値をモデルが表示し得ることから第2章の混合特性に関する定義, とくに混合領域の定義と測定方法そして得られた実測値はかなり適確なものであることがわかった。

次に, 攪拌槽の中心に混合点を仮定したモデルの代表としてvan de Vusseのモデルを選び, 滞留時間分布とボード線図についてモデルの計算値と実験値を対比させることによってモデルの未知の因子の値を推算し, 2次, 3次, 4次モーメントで検討を行なったところ低レイノルズ数域についてはわずかな差異が見られるが, 全体的にはVusseのモデルでもほぼ表現し得ることがわかった。

モデルの適用性を検証する方法として2次モーメントから得られる分散を混合の度合の定量的な表示として用いる報告が多数ある<sup>3,8,12,13</sup>。しかしながら, 実際には低レイノルズ数から高レイ

ノルズ数までの2次モーメントの値は $\mu_2 \approx 0.5 \sim 1$ であり、そのわずかな差異によって混合の度合を評価しなければならない。また2次モーメントから得られる分散からは歪度や尖鋭度を知ることとはできない。実験で得られる滞留時間分布から3次モーメントや4次モーメントのような高次モーメントを計算することは誤差を伴う可能性があるが、歪度や尖鋭度の傾向性を得るだけでも意義があるだろう。滞留時間分布やボード線図などを用いて計算値と実験値を対比させる方法は感覚的ではあるが、種々検討した結果、かなり詳細についても考察ができるので望ましい方法の1つであることがわかった。

最後に、Vusseのモデルについてさらに考えてみると、攪拌槽内の流動状態を適確に表現したフロー・パターンからブロック線図でもってモデルを表示しているが、実際に解析する場合には左右対称と考えて(1.72)式のような仮定を設け、(1.78)式のように簡単化している。その結果、未知の因子の数は14個から $\alpha$ または $\beta$ ,  $m$ ,  $\theta'$ の3個に減少している。(1.72)式について改めてブロック線図を書くと、第3.32図のようなモデルとなる。



第 3.32 図 Vusse の簡単化されたモデル

第3.32図は槽列モデルに循環流量 $Q$ なるフィード・バックをもったモデルであることがわかる。一方、筆者のモデルでは流動状態にしたがってモデルを作製し、近似的な値でもよいから簡単な計算を望む場合には、混合作用の支配的な因子にのみ着目して I, II, III 領域のように分割してモデルを解析しているので実用上便利であろう。またスケール・アップを考える場合にも実際の物理的現象と入力に対する出力の関係が関連づけられている方がよいのは当然である。その他、第5章、第6章、第7章で論ずるマイクロ混合が影響する非線形反応では、実際の反応は最大混合と完全分離の2つの理想状態の中間に存在する。その中間の値をモデルによって一義的に表示する場合に改めてもう1つのモデルを用いるよりも筆者のモデルがそのまま非線形反応の値を一義的に表示できるとしたら非常に好都合であろう。



### 第 3 章 使用 記 号

$C_1(S) \cdot C_0(S)$	流入・流出流の濃度のラプラス変換量	$[g \cdot sec/cm^3]$
$C_1(S) \cdot C_2(S) \cdot C_3(S)$	各点の濃度のラプラス変換量	$[g \cdot sec/cm^3]$
$C_4(S) \cdot C_5(S) \cdot C_6(S)$	(第 1.10 図参照)	
$C_7(S)$		
$E(\phi)$	滞留時間分布	$[-]$
$F$	流入流量	$[cm^3/sec]$
$G(j\omega)$	伝達関数	$[-]$
$G^*(S)$	総括伝達関数	$[-]$
$G_1(S) \cdot G_2(S) \cdot G_3(S)$	各ループの伝達関数	$[-]$
$G_4(S) \cdot G_5(S)$		
$I(\omega)$	伝達関数の虚数部	$[-]$
$j$	虚数単位	$[-]$
$m$	槽列モデルの槽数	$[-]$
$N_{Re}$	レイノルズ数	$[-]$
$N_x \cdot N_y$	入力波, 出力波の分割数	$[-]$
$Q$	全循環流量	$[cm^3/sec]$
$q_1 \cdot q_2 \cdot q_3$	各ループの循環流量 (第 1.10 図参照)	$[cm^3/sec]$
$R(\omega)$	伝達関数の実数部	$[-]$
$t$	時間	$[sec]$
$t_x, t_y$	入力波, 出力波の時間	$[sec]$
$V_{eff}$	有効容積	$[cm^3]$
$x(t)$	入力	$[g/cm^3]$
$y(t)$	出力	$[g/cm^3]$
$\alpha$	$= Q/F$	$[-]$
$\alpha_1$	$= q_1/F$	$[-]$
$\alpha_2$	$= q_2/F$	$[-]$
$\alpha_3$	$= q_3/F$	$[-]$

$\theta$	$=V/F$	[ sec ]
$\theta'$	$=V_{eff}/F$	[ sec ]
$\lambda_S$	短絡量の無次元数 ( $=F_S/F$ )	[ - ]
$\mu_2 \cdot \mu_3 \cdot \mu_4$	2次, 3次, 4次モーメント	[ - ]
$\phi$	$=t/\theta$	[ - ]
$\phi_L$	$=\phi'_L + \phi''_L$	[ - ]
$\phi'_L$	流出流れに関する押し出し流れ領域の おくれ時間 ( $=\phi_{L0}$ , 第2.7図参照)	[ - ]
$\phi''_L$	フィード・バック流れに関する押し出し流 れ領域のおくれ時間	[ - ]
$\phi_{L1} \cdot \phi_{L2} \cdot \phi_{L3}$	E( $\phi$ )曲線の第1, 第2, 第3周期	[ - ]
$\omega$	周波数	[ sec <sup>-1</sup> ]

### 第 3 章 引用文献

1. Hougen, J. & Walsh, R.: Chem. Eng. Progr., 57, 69 (1961)
2. Hougen, J. & Walsh, R.: Chem. Eng. Progr. Symposium Series.,  
36, 74 (1961)
3. 井上, 佐藤: 化学工学, 29, 518 (1965)
4. Levenspiel, O.: Chemical Reaction Engineering, J. Willey  
& Sons (1962)
5. Levenspiel, O.: Can. J. Chem. Eng., 40, 113 (1962)
6. 高松, 沢田: 化学工学協会第30年会要旨集, P. 483 (1965)
7. 高松, 沢田: 化学工学協会第31年会要旨集, P. 473 (1966)
8. 高松, 長谷川, 沢田: 化学工学協会北陸大会要旨集, P. 49 (1966)
9. 高松, 沢田: 化学工学, 30, 1025 (1966)
10. 高松, 長谷川, 沢田: 制御工学, 11, 9 (1967)
11. 高松, 沢田: 制御工学, 12, 11 (1968)
12. 高松, 沢田, 長谷川, 出雲崎, 化学工学投稿中
13. 谷山: 京都大学学位論文 (1965)
14. van de Vusse: Chem. Eng. Sci., 17, 507 (1962)

## 第2編 攪拌槽による反応プロセスの 静特性および動特性

### 第4章 攪拌槽による等温反応（線形反応）の静特性 および動特性<sup>1,2)</sup>

#### § 4.1 緒 言

第1編では攪拌槽における混合の静特性および動特性を解明するために攪拌槽内の流動状態を考慮して混合のモデルを提出した。

提出したモデルと回分操作の実験によって実測した混合の特性値を用いて滞留時間分布、ボード線図、モーメントを求め、それらの値をインパルス応答とパルス応答の実験によって検証したところかなりよく提出したモデルは混合の静特性および動特性を表示することがわかった。モデルを解析するにあたっては混合作用の支配的な因子にのみ着目してモデルをⅠ領域、Ⅱ領域、Ⅲ領域のモデルに大別した場合、解析が非常に容易な上に混合過程をかなりよく表現しうることがわかった。

第2編では反応プロセスについてモデルの適用性を検討する。第4章では等温反応における1次反応のような線形反応について考察している。理論的にはモデルが混合に適用されることは線形反応にも適用されると考えられる。しかしながら、モデルが反応プロセスに適用されることを低レイノルズ数から高レイノルズ数の広範囲にわたって実験的に検証することは非常に難しい。

第4章の線形反応に関するモデルの適用性は主として第5章、第6章の非線形反応に関する研究の第1段階の研究を目的とするものである。実験にあたって1次反応の反応物質を選ぶ場合には、反応速度があまりにも速すぎたり、遅すぎることがなく、連続操作の実験中は反応次数が一定であってステップ状の入力による過渡応答の実験に最も適した反応系でなければならない。検出および測定方法は短時間の間隔で試料をサンプリングして定量分析を行なうためにサンプリングした試料は定量分析するまでに反応が進行することなく、定量分析の方法も簡単でなければならない。操作条件としては、第2.1表のような撹拌羽根の回転数と溶液の粘度について実験を行なっているので、反応の場合にも同様の操作条件を用いなければならない。すなわち、反応物質の粘度は1~200 [c.p.]まで変化することができることが望ましい。実際には、このような高粘度まで変化しう

る1次反応の物質を見い出すことは難しいので、反応物質にはほとんど不活性と考えられる増粘剤を用いることになる。増粘剤は反応物質には全く不活性であるばかりでなく、反応速度に影響を及ぼすことなく取り扱いが容易で定量分析の方法も増粘剤を用いない場合と全く同じことが望ましい。

以上のことを考慮して第4章では1次反応の反応物質と増粘剤を用いて広範囲のレイノルズ数についてステップ状の入力による過渡応答の実験を行ない、提出したモデルの計算値と実験値を対比させることによって1次反応に関するモデルの適用性を検証した。

## § 4.2 モデルの解析

### 4.2.1 ボード線図

1次反応の場合も混合の場合と同様に周波数解析を行なうことができる。1次反応の速度定数を  $k$  とおいて、Ⅰ領域、Ⅱ領域、Ⅲ領域の伝達関数の(1.16), (1.17), (1.20), (1.21), (1.26), (1.27)式におけるラプラス変換のパラメータ  $S$  に  $S+k$  を代入し、 $S$  を  $S=j\omega$  とおくと、(4.1), (4.4), (4.8)式となる。各式を実数部  $R(\omega)$  と虚数部  $I(\omega)$  に分けるとⅠ領域では(4.2), (4.3)式、Ⅱ領域では(4.6), (4.7)式、Ⅲ領域では(4.9), (4.10)式となり、 $k$  の値を適当に定めて第2章で実測した混合特性の値を用いて解析すればボード線図を得ることができる。

(i) Ⅰ領域について

$$G_I(j\omega) = \frac{\exp\{-\phi'_L\theta(j\omega+k)\}}{(1+\lambda_q) - \lambda_q \exp\{-\phi_L\theta(j\omega+k)\}} \quad (4.1)$$

$$R(\omega) = \exp(-\phi'_L\theta k) \left\{ \cos\phi'_L\theta\omega \{1+\lambda_q - \lambda_q \exp(-\phi_L\theta k)\} \cdot \cos\phi_L\theta\omega \right. \\ \left. - \lambda_q \exp(-\phi_L\theta k) \cdot \sin\phi'_L\theta\omega \cdot \sin\phi_L\theta\omega \right\} / \left[ \{1+\lambda_q - \lambda_q \cdot \exp(-\phi_L\theta k) \cdot \cos\phi_L\theta\omega\}^2 + \{\lambda_q \exp(-\phi_L\theta k) \cdot \sin\phi_L\theta\omega\}^2 \right] \quad (4.2)$$

$$I(\omega) = \exp(-\phi'_L\theta k) \left\{ \sin\phi'_L\theta\omega \{1+\lambda_q - \lambda_q \exp(-\phi_L\theta k)\} \cdot \cos\phi_L\theta\omega \right. \\ \left. + \lambda_q \exp(-\phi_L\theta k) \cdot \cos\phi'_L\theta\omega \cdot \sin\phi_L\theta\omega \right\} / \left[ \{1+\lambda_q - \lambda_q \cdot \exp(-\phi_L\theta k) \cdot \cos\phi_L\theta\omega\}^2 + \{\lambda_q \exp(-\phi_L\theta k) \cdot \sin\phi_L\theta\omega\}^2 \right] \quad (4.3)$$

(ii) II領域について

$$G_{II}(j\omega) = \exp\{-\phi'_L \theta(j\omega+k)\} \left[ \lambda_r + (1+\lambda_q - \lambda_r) \left\{ 1 + \frac{\phi_b \theta}{\lambda_r} (j\omega+k) \right\} \right. \\ \left. \left[ -\lambda_q \lambda_r \exp\{-\phi_L \theta(j\omega+k)\} + \left\{ 1 + \frac{\phi_b \theta}{\lambda_r} (j\omega+k) \right\} \left\{ (1+\lambda_q)^2 \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \lambda_q (1+\lambda_q - \lambda_r) \exp\{-\phi_L \theta(j\omega+k)\} \right\} \right] \right] \quad (4.4)$$

$$1 + \lambda_q - \lambda_r = \zeta \quad (4.5)$$

とおくと

$$R(\omega) = \exp(-\phi'_L \theta k) \left[ (1+\lambda_q)^2 \left\{ \left\{ \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) \left( 1 + \lambda_q + \frac{\phi_b \theta \zeta k}{\lambda_r} \right) + \zeta \left( \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right)^2 \right\} \right. \right. \right. \\ \cdot \cos \phi'_L \theta \omega - \phi_b \theta \omega \sin \phi'_L \theta \omega \Big] - \lambda_q \exp(-\phi_L \theta k) \left\{ \left( 1 + \lambda_q + \frac{\phi_b \theta \zeta k}{\lambda_r} \right)^2 \right. \\ \left. \left. + \left( \frac{\phi_b \theta \zeta \omega}{\lambda_r} \right)^2 \right\} \cos \phi'_L \theta \omega \right] / \left[ \left\{ (1+\lambda_q)^2 \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) - \lambda_q \zeta \exp(-\phi_L \theta k) \right. \right. \right. \\ \cdot \left\{ \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) \cos \phi_L \theta \omega + \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \sin \phi_L \theta \omega \right\} - \lambda_r \lambda_q \exp(-\phi_L \theta k) \\ \cdot \cos \phi_L \theta \omega \Big]^2 + \left\{ (1+\lambda_q)^2 \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} - \lambda_q \zeta \exp(-\phi_L \theta k) \left\{ \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \cos \phi_L \theta \omega \right. \right. \\ \left. \left. - \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) \sin \phi_L \theta \omega \right\} + \lambda_q \lambda_r \exp(-\phi_L \theta k) \sin \phi_L \theta \omega \right\}^2 \Big] \quad (4.6)$$

$$I(\omega) = \exp(-\phi'_L \theta k) \left[ -(1+\lambda_q)^2 \left\{ \left\{ \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) \left( 1 + \lambda_q + \frac{\phi_b \theta \zeta k}{\lambda_r} \right) + \zeta \left( \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \right)^2 \right\} \right. \right. \right. \\ \cdot \sin \phi'_L \theta \omega + \phi_b \theta \omega \cos \phi'_L \theta \omega \Big] - \lambda_q \exp(-\phi_L \theta k) \left\{ \left( 1 + \lambda_q + \frac{\phi_b \theta \zeta k}{\lambda_r} \right)^2 \right. \\ \left. \left. + \left( \frac{\phi_b \theta \zeta \omega}{\lambda_r} \right)^2 \right\} \sin \phi'_L \theta \omega \right] / \left[ \left\{ (1+\lambda_q)^2 \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) - \lambda_q \zeta \exp(-\phi_L \theta k) \right. \right. \right. \\ \cdot \left\{ \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) \cos \phi_L \theta \omega + \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \sin \phi_L \theta \omega \right\} - \lambda_q \lambda_r \exp(-\phi_L \theta k) \\ \cdot \cos \phi_L \theta \omega \Big]^2 + \left\{ (1+\lambda_q)^2 \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} - \lambda_q \zeta \exp(-\phi_L \theta k) \left\{ \frac{\phi_b \theta \omega}{\lambda_r} \cos \phi_L \theta \omega \right. \right. \\ \left. \left. - \left( 1 + \frac{\phi_b \theta k}{\lambda_r} \right) \sin \phi_L \theta \omega \right\} + \lambda_q \lambda_r \exp(-\phi_L \theta k) \sin \phi_L \theta \omega \right\}^2 \Big] \quad (4.7)$$

(iii) III 領域について

$$G_{III}(j\omega) = \lambda_S + \frac{(1-\lambda_S)^2}{(1-\lambda_S) + \phi_b \theta (j\omega + k)} \quad (4.8)$$

$$R(\omega) = \lambda_S + \frac{(1-\lambda_S)^2 (1-\lambda_S + \phi_b \theta k)}{(1-\lambda_S + \phi_b \theta k)^2 + \phi_b^2 \theta^2 \omega^2} \quad (4.9)$$

$$I(\omega) = - \frac{(1-\lambda_S)^2 \phi_b \theta \omega}{(1-\lambda_S + \phi_b \theta k)^2 + \phi_b^2 \theta^2 \omega^2} \quad (4.10)$$

第 4.1 図, 第 4.2 図, 第 4.3 図は 2 枚バドル, 6 枚タービン羽根, 6 枚バドルに関するボード線図である。反応速度定数  $k = 0.003 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$  として I 領域は  $N_{Re} = 20, 50$ , II 領域は  $N_{Re} = 50, 200, 10^3$  について比較している。III 領域に関しては完全混合の場合にほとんど一致するので省略する。一点鎖線は完全混合と押し出し流れの場合を示している。

完全混合の場合には伝達関数  $G(j\omega)$ , ゲイン  $[A \cdot R \cdot]$ , 位相  $[P \cdot S \cdot]$  は,

$$G(j\omega) = \frac{1}{1 + \theta (j\omega + k)} \quad (4.11)$$

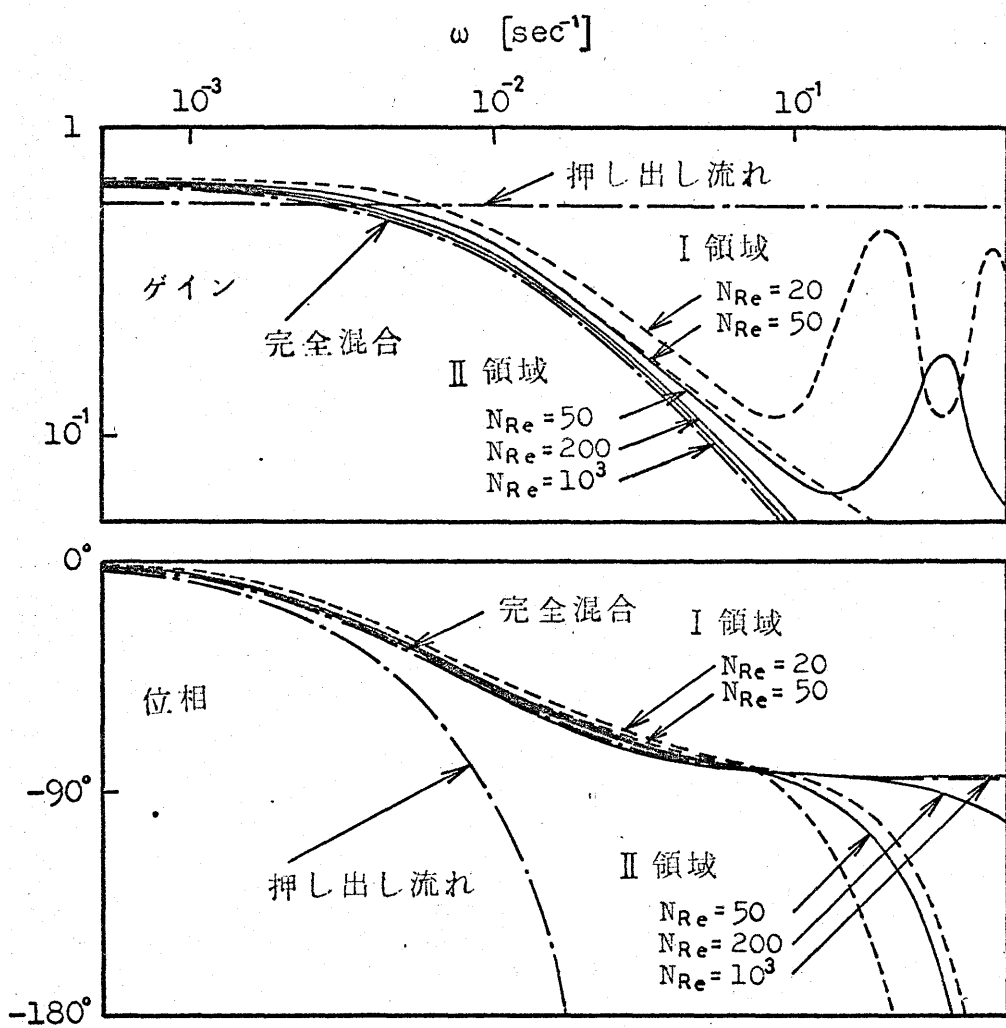
$$[A \cdot R \cdot] = \frac{1}{\sqrt{(1 + \theta k)^2 + (\theta \omega)^2}} \quad (4.12)$$

$$[P \cdot S \cdot] = -\tan^{-1} \theta \omega / (1 + \theta k) \quad (4.13)$$

となり,  $k = 0.003 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$  では,

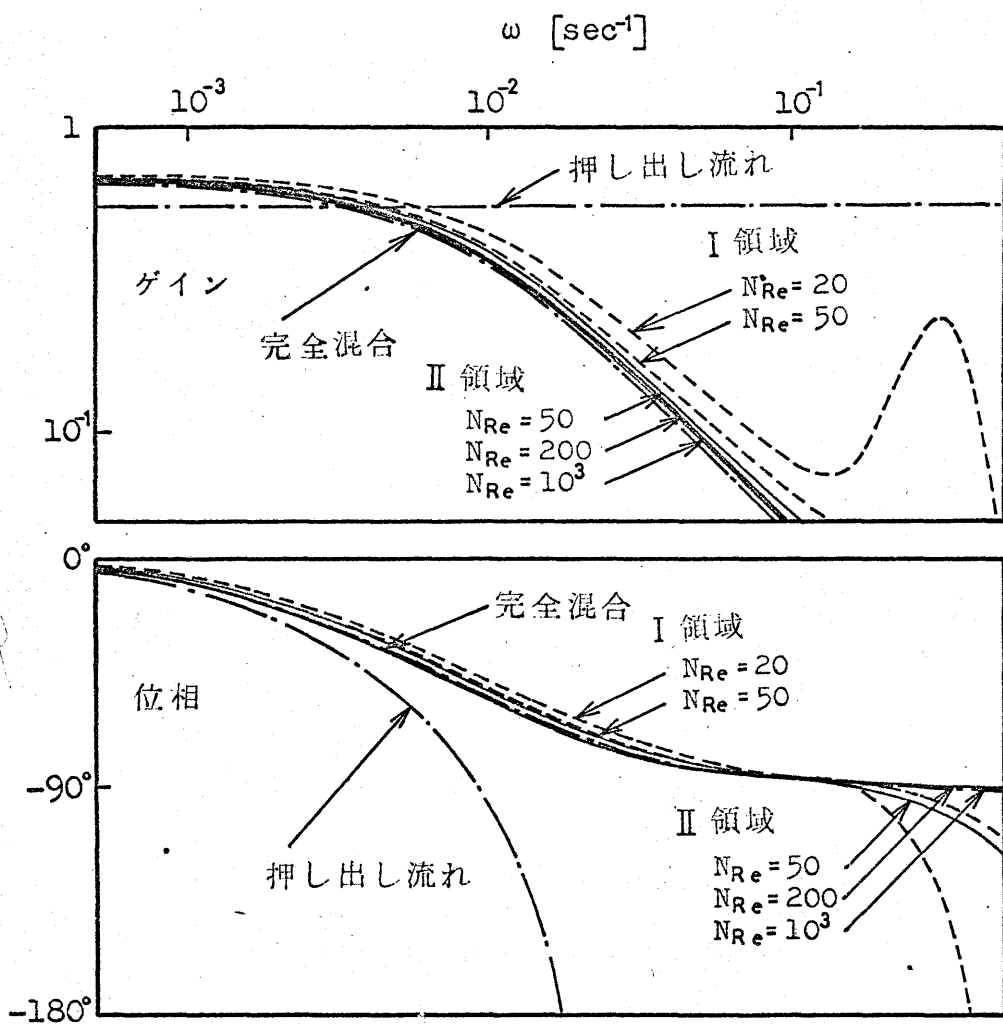
$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [A \cdot R \cdot] = 0.608 \quad (4.14)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [P \cdot S \cdot] = 0 \quad (4.15)$$

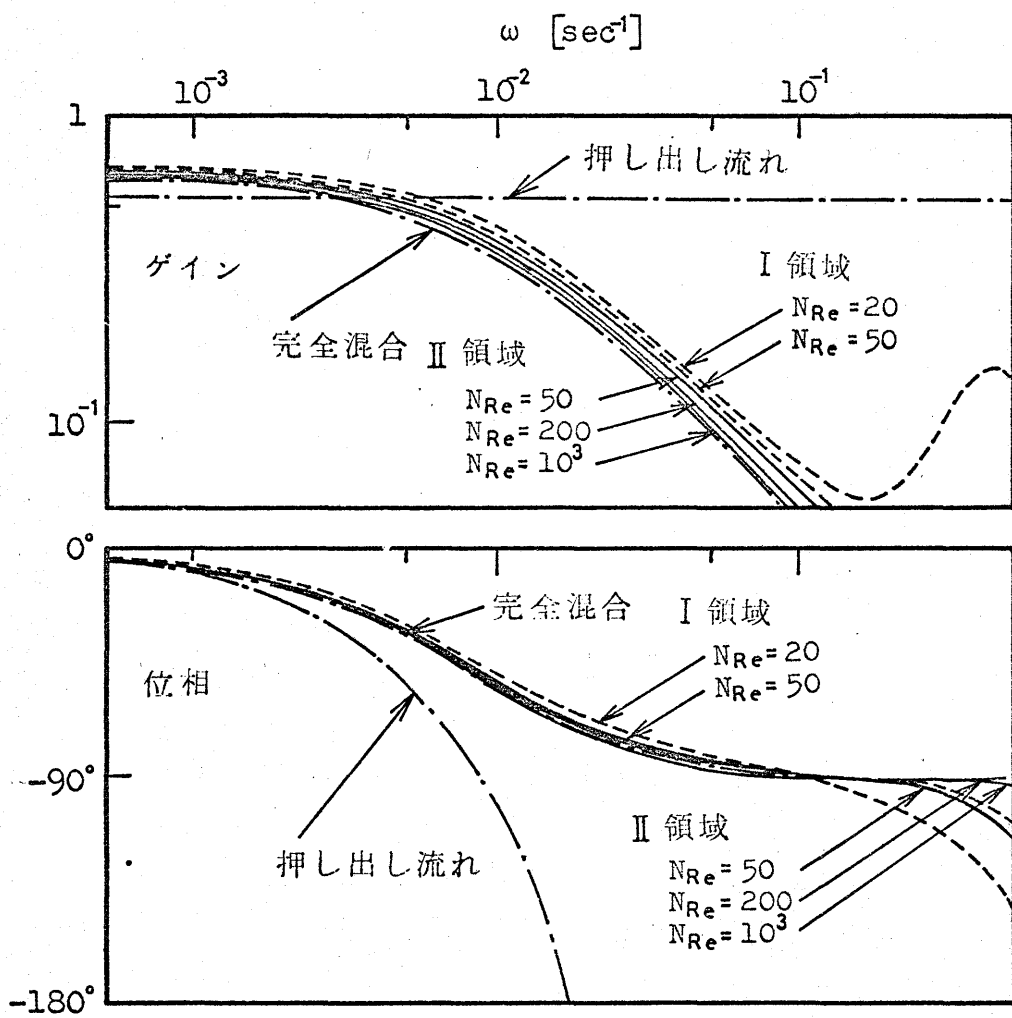


第 4.1 図 モデルのボード線図 (2 枚パドル)





第4.2図 モデルのボード線図（6枚タービン羽根）



第 4.3 図 モデルのボード線図 (6 枚パドル)

押し出し流れの場合には伝達関数  $G(j\omega)$  , ゲイン  $[A.R.]$  , 位相  $[P.S.]$  は,

$$G(j\omega) = \exp \{ -\theta(j\omega + k) \} \quad (4.16)$$

$$[A.R.] = \exp(-\theta k) \quad (4.17)$$

$$[P.S.] = -\tan^{-1}(\sin \theta \omega / \cos \theta \omega) \quad (4.18)$$

となり,  $k = 0.003 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$  では,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [A.R.] = 0.525 \quad (4.19)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [P.S.] = 0 \quad (4.20)$$

となることから, 第3章の混合のボード線図, 第3.17図, 第3.18図とは異なって  $k = 0.003 \text{ [sec}^{-1}\text{]}$  の1次反応では  $\omega$  が小さくなると完全混合のゲインの値は 0.608 に接近し, 押し出し流れのゲインの値は  $\omega$  に関係なく一定値 0.525 となる。

位相の値は混合の混合と同様に両者共に  $\omega$  が小さくなると零に接近する。第4.1図, 第4.2図, 第4.3図からわかるように2枚パドル, 6枚タービン羽根, 6枚パドルのボード線図は  $\omega$  が小さくなるとレイノルズ数に関係なくゲインは完全混合, 位相は完全混合(あるいは押し出し流れ)の値に接近しているが,  $\omega$  が大きくなるとレイノルズ数が低くなるにつれて完全混合の値から離れる。 $N_{Re} = 20$  の場合には完全混合とは異なった線図となるが, 全体的には  $\omega < 0.1$  の低周波数では各レイノルズ数の線図が完全混合の値に近い傾向となることから低周波数において1次反応のレイノルズ数の差異を論ずることは難しいことがわかる。またパルス応答の実験によってボード線図を求め, モデルの検証を行なう場合, §4.3に述べるような無水酢酸の加水分解反応を用いる。すなわち, 水あるいは増粘剤による高粘性水溶液の大過剰量と微量の無水酢酸を反応させる擬1次反応であるために反応槽で水あるいは高粘性水溶液と無水酢酸がモル比で約200:1の割合となるように調節しながら無水酢酸をパルス状に注入しなければならないが, 実際には非常に難しい。反応槽における微量の無水酢酸の入力パルスと出力パルスを連続的に検出する方法として白金電極による伝導度法, PHメータによる方法などが考えられるが, 無水酢酸は微量で混合における伝導度法や比色法のように入力, 出力の波形が大きくなり, 応答があまり速くないことや感度がよくないことなどから連続的に検出することは困難である。サンプリングして定量分析する場合には

10～20秒の間隔で定量分析に必要な約10ccの溶液を反応槽の流入，流出口からサンプリングしなければならない。短時間の間隔でサンプリングし，定量分析して(3.10)式のようなHougenの近似式によって入力に対する出力の応答を計算してボード線図を作製することは非常に大きな誤差を生ずるだろう。このような無水酢酸と水による擬1次反応のパルス応答法は混合におけるトレーサのパルス応答法よりも実験操作，検出装置および検出方法が非常に難しい上にボード線図に大きな誤差が生じ，あまり効果的でないことが予想される。

#### 4.2.2 過 渡 応 答

##### (I) 定常状態

1次反応におけるモデルの解析方法の1つとして流入濃度がステップ状に変化した場合の過渡応答について解析する方法がある。ステップ状の入力 $C_i$ に対する長時間後の定常状態の応答 $C_o$ は，系の伝達関数 $G(S)$ の $S$ を $S+k$ と置き換え，(4.2'1)式のようにして求めることができる。

$$\frac{C_o}{C_i} = \lim_{s \rightarrow 0} G(S+k) \quad (4.21)$$

##### (i) I領域について

$$\frac{C_o}{C_i} = \frac{\exp(-\phi_L \theta k)}{1 + \lambda_q - \lambda_q \exp(-\phi_L \theta k)} \quad (4.22)$$

##### (ii) II領域について

$$\begin{aligned} \frac{C_o}{C_i} = & \left\{ \lambda_r + (1 + \lambda_q - \lambda_r) \left( 1 + \frac{\phi_b}{\lambda_r} \theta k \right) \exp(-\phi_L \theta k) \right\} / \left\{ (1 + \lambda_q)^2 \right. \\ & \left. \left( 1 + \frac{\phi_b}{\lambda_r} \theta k \right) - \lambda_q (1 + \lambda_q - \lambda_r) \left( 1 + \frac{\phi_b}{\lambda_r} \theta k \right) \exp(-\phi_L \theta k) \right. \\ & \left. - \lambda_q \lambda_r \exp(-\phi_L \theta k) \right\} \end{aligned} \quad (4.23)$$

##### (iii) III領域について

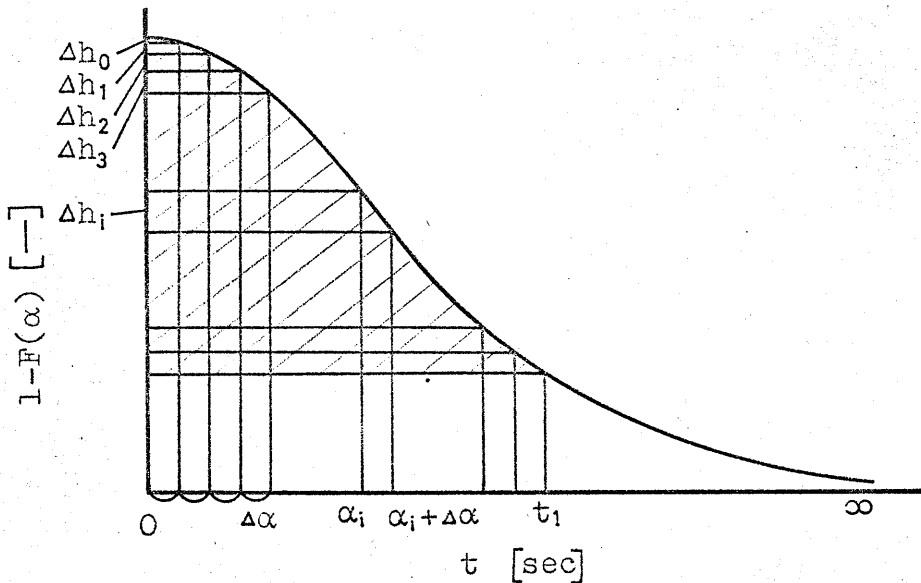
$$\frac{C_o}{C_i} = \lambda_s + \frac{(1 - \lambda_s)^2}{1 - \lambda_s + \phi_b \theta k} \quad (4.24)$$

## (2) 非定常状態

反応物質をステップ状に流入して1次反応を行なわせ、流出流の未反応物質の濃度  $C_0(t)$  が定常状態に到達するまでの時間的な濃度変化を考えてみる。槽内のある微小な流塊の滞留時間を  $\alpha$  として第4.4図に示すような残余濃度曲線  $1-F(\alpha)$  と  $\alpha$  の関係を考える。ここで  $F(\alpha)$  は

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} E(\alpha) d\alpha \quad (4.25)$$

である。



第4.4図 ステップ状入力に対する1次反応プロセス

反応物質をステップ状に流入してから  $t_1$  時間後の流出流の濃度は斜線の部分に關係する濃度と等しくなる。これを1次反応について考えるために横軸の  $0 \sim t_1$  までを  $\Delta \alpha$  で等分割すると縦軸は  $\Delta h_0, \Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_i, \dots$  に分割される。したがって、 $t_1$  時間後の流入濃度に対する流出濃度  $C_0(t_1)/C_i$  は  $\Delta h_0, \Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_i, \dots$  なる各押し出し流れをそれぞれの滞留時間  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots$  だけ1次反応を行なって流出した濃度の平均値となる。

$$\begin{aligned} \frac{C_0(t_1)}{C_i} = & \exp(-k\alpha_0) \Delta h_0 + \exp(-k\alpha_1) \Delta h_1 + \exp(-k\alpha_2) \Delta h_2 + \dots \\ & + \exp(-k\alpha_i) \Delta h_i + \dots \end{aligned} \quad (4.26)$$

$\Delta\alpha \rightarrow 0$  とすると,

$$\Delta h_i = E(\alpha_i) \Delta\alpha \quad (4.27)$$

より,

$$\begin{aligned} \frac{C_0(t_1)}{C_i} = & \exp(-k\alpha_0) E(\alpha_0) \Delta\alpha + \exp(-k\alpha_1) E(\alpha_1) \Delta\alpha \\ & + \exp(-k\alpha_2) E(\alpha_2) \Delta\alpha + \cdots + \exp(-k\alpha_1) E(\alpha_1) \Delta\alpha + \cdots \quad (4.28) \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=0}^{t_1} \exp(-k\alpha_i) E(\alpha_i) \Delta\alpha \quad (4.29)$$

$$= \int_0^{t_1} \exp(-k\alpha) E(\alpha) d\alpha \quad (4.30)$$

と表わされる。

またステップ状の入力に対する過渡応答は(4.31)式からも得ることができる。

$$\frac{C_0(t)}{C_i} = \mathcal{L}^{-1} \frac{1}{S} G(S+k) \quad (4.31)$$

しかしながら、(4.31)式から求める場合に逆変換が容易でなければならない。

## § 4.3 1 次 反 応 の 実 験

### 4.3.1 反応速度定数の決定

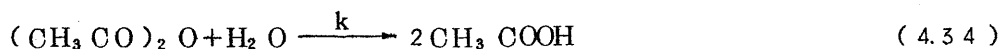
1次反応の反応速度定数  $k$  を測定する場合

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (4.32)$$

$$\therefore \ln C = -kt + C_1 \quad (4.33)$$

なる関係から回分操作によって時間と濃度の関係をプロットして  $k$  の値を求めることができる。

1次反応の例として無水酢酸と大過剰量の水の加水分解反応



が擬 1 次反応としてよく用いられる。筆者は次の理由から無水酢酸の加水分解反応を 1 次反応として用いた。

- (i) 無水酢酸の加水分解反応は比較的安定な擬 1 次反応であり連続操作にも充分利用し得ること
- (ii) 反応速度が過渡応答の実験に適していること
- (iii) 原料が安価であること
- (iv) 定量分析が容易であること
- (v) 弱酸性であり、実験装置の破損が少ないこと
- (vi) 高粘性溶液としての無水酢酸の加水分解反応の実験を行なう場合、ナトロゾールのような反応系に不活性な増粘剤が用いられること

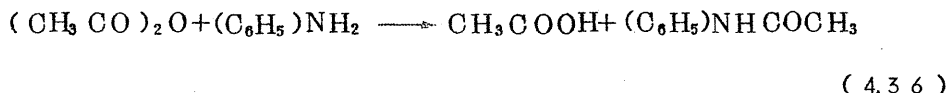
無水酢酸の加水分解反応の反応速度を測定する場合、無水酢酸を直接分析してその濃度を測定することは不可能である。したがって、ここでは加水分解で生成遊離した酢酸を滴定して無水酢酸濃度を求める方法で行なっている。

すなわち、

無水酢酸 1 モルは加水分解して酢酸 2 モルを生成、



無水酢酸 1 モルはアニリンと反応して酢酸 1 モルを遊離、



ここで、試料中に存在する無水酢酸の濃度を  $C_A$ 、酢酸の濃度を  $C_B$  とする。試料の採取量  $V_S$ 、

$\text{NaOH}$  は  $n$  規定でファクターは  $f$  とすると、

純水に投入し、完全加水分解させた時の酢酸の滴定量  $V_1$  は、

$$V_1 = \frac{2C_A + C_B}{nf} V_S \quad (4.37)$$

$$= \frac{C_T}{nf} V_S \quad (4.38)$$

アニリンと反応し、遊離した酢酸と既存の酢酸の和の滴定量  $V_2$  は、

$$V_2 = \frac{C_A + C_B}{nf} V_S \quad (4.39)$$

となり、完全加水分解して生成された全酢酸の濃度  $C_T$  は、

$$C_T = \frac{nf V_1}{V_S} \quad (4.40)$$

無水酢酸の濃度は

$$C_A = \frac{nf (V_1 - V_2)}{V_S} \quad (4.41)$$

より求めることができる。

以上のことから、回分操作で攪拌作用を大きくして一種の完全混合に近い状態にしておき、無水酢酸と大過剰量の水との加水分解反応を行なわせ各時間について濃度  $\ln C_A$  をプロットすると(4.33)式より反応速度定数  $k$  を求めることができる。次に、高粘性溶液による1次反応を行なう場合、反応系には全く不活性な増粘剤を用いているが、増粘剤としては次のようなものでなければならない。

- (i) 反応物質に全く不活性であり、触媒作用をも行なわないこと
- (ii) 反応物本来の反応次数、反応速度に全く影響を与えないこと
- (iii) 反応物の定量分析に支障とならないこと
- (iv) 反応が進行するとPHが変動して粘性変化を起さないこと
- (v) ニュートン性流体であること
- (vi) 安価である上に容易に水に溶け、高粘度を得ることができること

これらに関する報告は少なく、C.M.C., グリセリン, 水あめ, ナトロゾール (Hydroxy-ethyl Cellulose), その他について回分操作で検討した結果, ナトロゾールが最も適しているとわかった。そこで回分操作によって第4.1表のような回転数と粘度で反応速度定数  $k$  の測定を行なったところ反応温度が一定ならば反応速度定数も一定の値となり, 反応温度が高くなれば反応速度も大きくなって反応速度定数と絶対温度  $T$  との関係は次式で表わされることがわかる。

$$\log k = 4.436 - 2.110 \times 10^3 / T \quad (4.42)$$



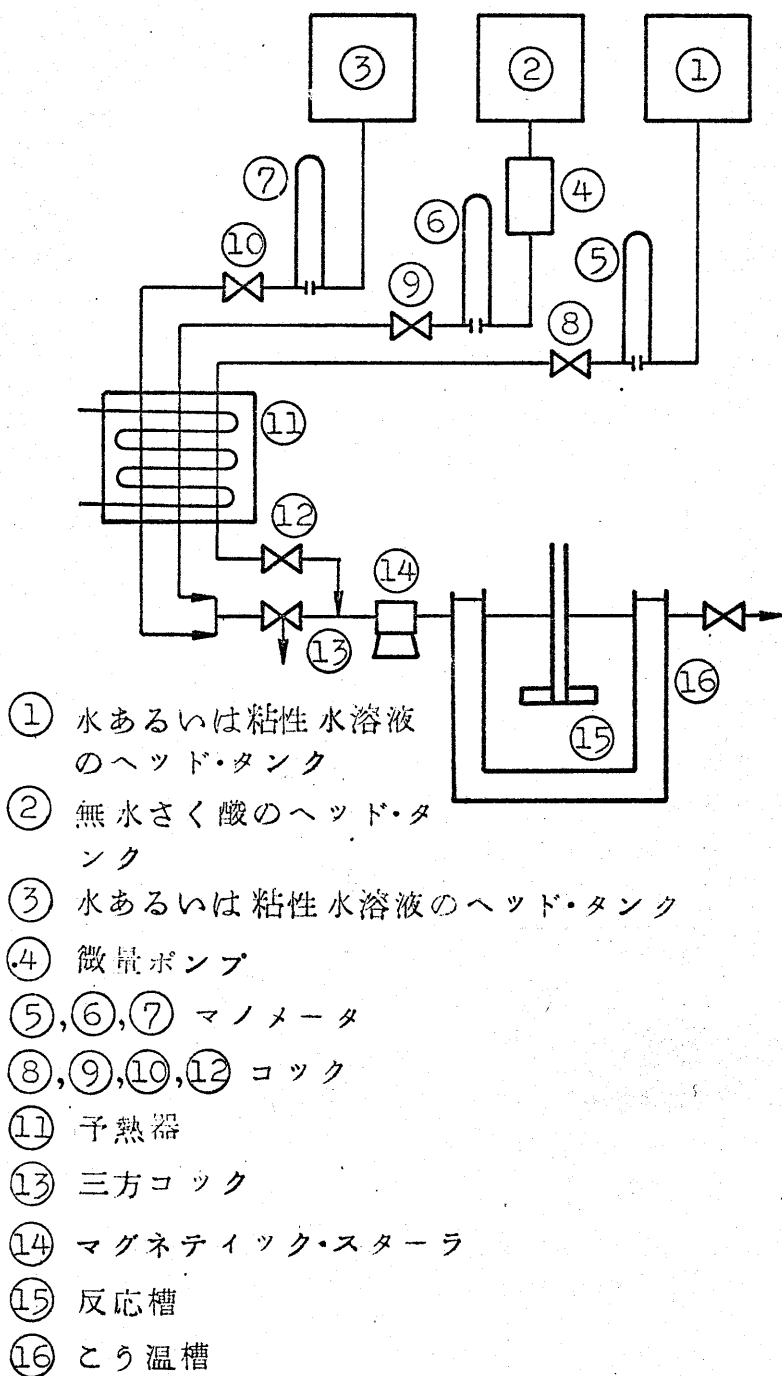
第 4.1 表 1 次反応の反応速度定数

N	$\mu$	T	1/T	k	log k
240 ~ 480	1	283.4	0.003528	0.000955	— 3.02000
240 ~ 480	43	283.5	0.003527	0.000947	— 3.02365
240 ~ 480	85	283.5	0.003527	0.000979	— 3.00922
240 ~ 480	1	293.2	0.003412	0.000174	— 2.75945
240 ~ 480	70	293.3	0.003409	0.000180	— 2.74473
240 ~ 480	124	293.3	0.003409	0.000169	— 2.77211
240 ~ 480	1	303.0	0.003300	0.000298	— 2.52578
240 ~ 480	50	303.3	0.003297	0.000292	— 2.53611
240 ~ 480	97	303.3	0.003297	0.000302	— 2.51999
240 ~ 480	1	313.1	0.003194	0.000510	— 2.29243
240 ~ 480	39	313.1	0.003194	0.000497	— 2.30364
240 ~ 480	102	313.2	0.003193	0.000489	— 2.31069
240 ~ 480	1	323.2	0.003094	0.000792	— 2.10127
240 ~ 480	44	323.3	0.003093	0.000809	— 2.09205
240 ~ 480	132	323.4	0.003092	0.000824	— 2.08407

#### 4.3.2 過渡応答の実験装置および実験方法

連続操作における 1 次反応のステップ応答の実験を行ない定常状態における反応率と非定常状態の過渡応答を得るために、反応槽に水あるいは粘性溶液を連続的に流入し、ある瞬間に無水酢酸をステップ状に流入して反応槽の流出口でその過渡応答すなわち反応されなまま流出される無水酢酸の量を連続的に検出する。その結果、長時間後の未反応率（あるいは反応率）と無水酢酸を流入してから定常状態に達するまでの無水酢酸の流入濃度に対する流出濃度の時間的变化を得ることができる。

第 4.5 図は 1 次反応の実験のフロー・シートである。ヘッド・タンク①と③には反応槽で反応させるのに必要の水あるいは粘性水溶液を準備しておく。ヘッド・タンク①の水あるいは粘性水溶液を  $4 \times 10^{-3}$  [l/sec] で反応槽へ流入させ反応槽を水あるいは粘性水溶液で満しておく。②の濃度 9.8% 以上の無水酢酸と③の水あるいは粘性水溶液を約 1 : 200 の割合に調節して  $4 \times 10^{-3}$  [l/sec] でコック③より系外へ流出させておく。ある時間後にコック②を止め、③を切り換えて粘性水溶液と微量量

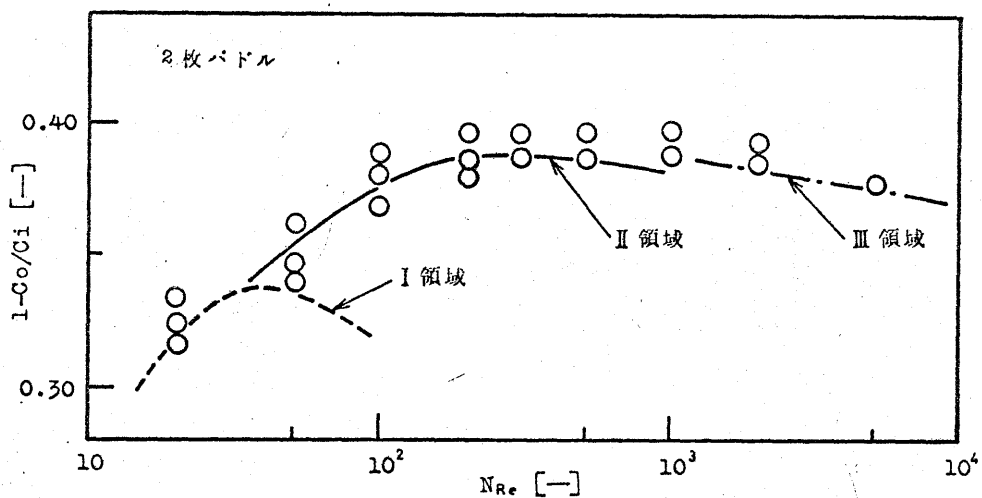


第 4.5 図 1 次反応の実験装置

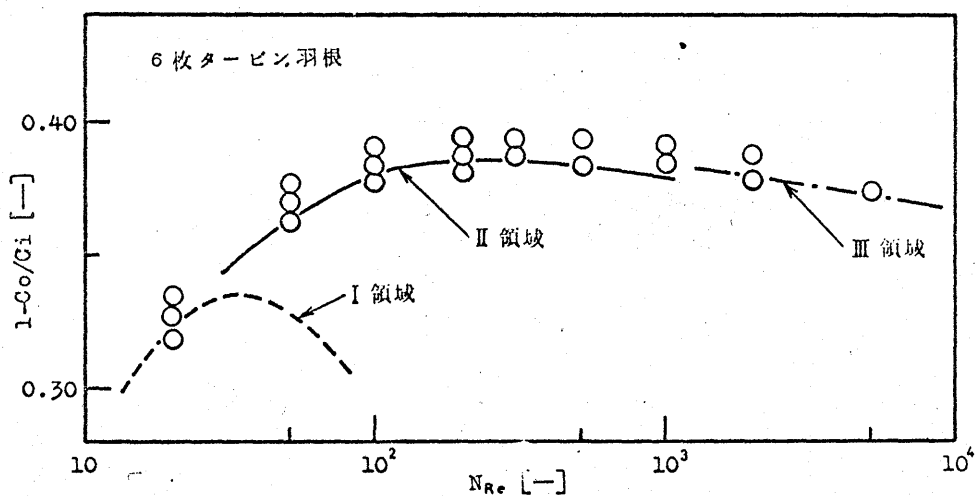
の無水酢酸を⑭のマグネティック・スターラによってほとんど瞬間的に混合させて反応槽⑬にステップ状の入力で流入させる。マグネティック・スターラによる混合槽は、2つの溶液を瞬間的に混合させ、ステップ状の入力として流入させるために反応槽の約200分の1の容積のものを用いている。反応槽に流入する混合溶液はマグネティック・スターラの中で反応が幾分進むことも考えて常に検出、測定し、流入濃度が一定の濃度を保っていることを確かめておかなければならない。コックを切り換えてステップ状に流入させた後の前半の濃度変動の大きいところでは2秒間隔、後半の濃度変動の少ないところでは40秒間隔でサンプリングし、定量分析している。流入流体は⑨の予熱器で加熱し、反応槽の温度も⑭の恒温槽によって一定の温度に保っている。

#### § 4.4 線形反応に関するモデルの適用性と考察

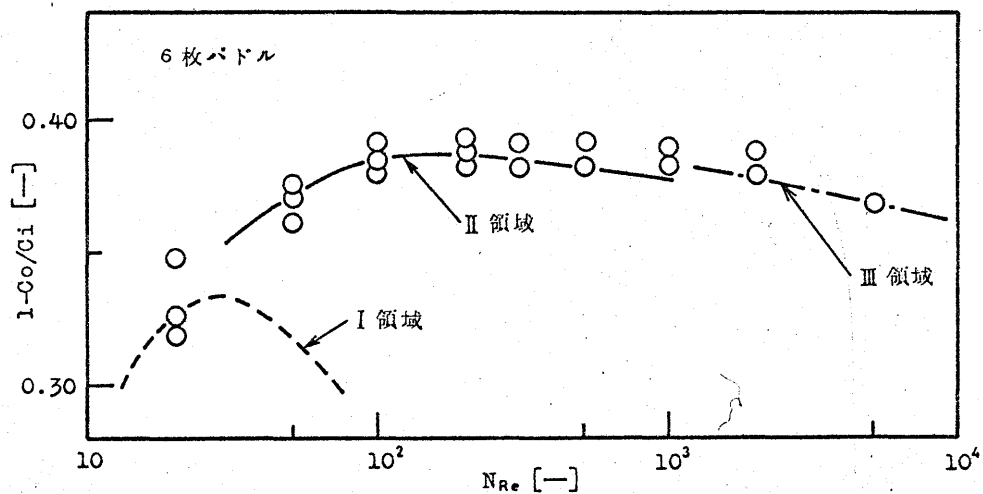
§ 4.2でモデルを周波数解析してボード線図を描いた結果、羽根の種類、レイノルズ数、Ⅰ領域とⅡ領域のモデルによって種々の関係が得られた。しかしながらパルス応答の実験が不可能に近いために1次反応に関するモデルの適用性を考察することができない。そこで、大過剰量の水あるいは高粘性水溶液に反応物質の無水酢酸をステップ状の入力で流入する過渡応答法によって考察を試みた。Ⅰ領域、Ⅱ領域、Ⅲ領域のモデルの定常状態における未反応率は第2章の各レイノルズ数に対する混合特性の値を用いて(4.22)、(4.23)、(4.24)式から計算することができる。第4.6図、第4.7図、第4.8図は2枚バドル、6枚タービン羽根、6枚バドルの $k=0.003(\text{sec}^{-1})$ における反応率 $(1-C_0/C_i)$ をモデルの計算値と実験値について比較している。Ⅰ領域に関しては破線、Ⅱ領域に関しては実線、Ⅲ領域に関しては一点鎖線で各レイノルズ数に対する反応率の値を表示している。第4.6図、第4.7図、第4.8図からわかるようにいずれの場合共に低レイノルズ数 $N_{Re}=20$ からレイノルズ数が増加するにつれて反応率は増加し、 $N_{Re}=200\sim300$ で最大となり、さらにレイノルズ数が増加すると反応率はわずかではあるが逆に減少している。すなわち、1次反応は高レイノルズ数域のように乱流状態が支配的な混合作用となる場合よりもレイノルズ数の低い層流状態が支配的な混合作用となる場合の方が反応率が高くなることを表わしている。しかしながら、 $N_{Re}=200$ 以下については反応率が急激に減少している。この主なる原因は $N_{Re}<200$ で死空間が発達して有効容積が急激に減少するためと考えられる。たとえば、 $N_{Re}=20$ では死空間の領域が全容積の30~40%となれば、有効容積はそれだけ減少し、反応率も当然減少する。第4.6図の2枚バドルの場合について考えてみる。 $N_{Re}=20\sim50$ についてはⅠ領域のモデルの計算値と実験値はほぼ一致し、 $N_{Re}=50\sim10^3$ についてはⅡ領域のモデル



第4.6図 反応率に関するモデルの計算値と実験値



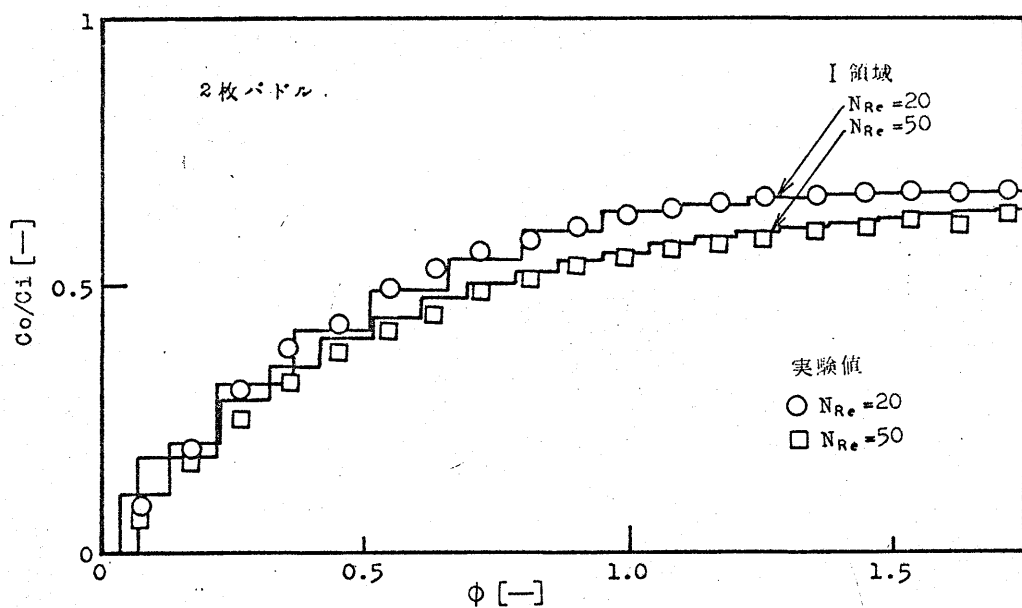
第4.7図 反応率に関するモデルの計算値と実験値



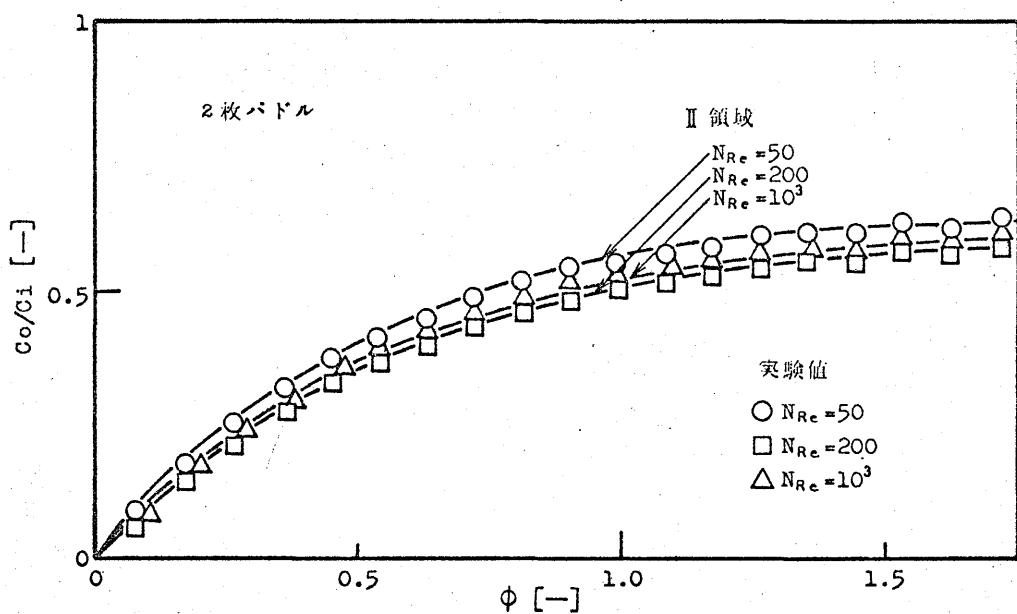
の計算値と実験値が一致する。ここで  $N_{Re}=50$  のⅠ領域とⅡ領域のモデルの計算値はわずかな差異はあるが、実験値のばらつきを考えると2枚パドルの場合の  $N_{Re}=50$  はⅠ領域、Ⅱ領域のいずれのモデルでも実験値を表示しうることがわかる。 $N_{Re}>10^3$  ではⅢ領域のモデルの計算値は実験値とほとんど一致し、 $N_{Re}=10^3$  付近ではⅡ領域、Ⅲ領域のいずれのモデルでも実験値を表示することがわかる。第4.7図、第4.8図の6枚タービン羽根と6枚パドルの場合について考えると2枚パドルの場合とほぼ同じ傾向を示すことがわかるが、 $N_{Re}=50$  ではⅠ領域とⅡ領域のモデルの計算値にかなりの差異が認められる。実験値はⅡ領域のモデルの計算値に近いことから6枚タービン羽根や6枚パドルのように低レイノルズ数域でもかなり混合作用の大きな場合にはⅠ領域のモデルのような押し出し流れと死空間のみで表示することはできず、完全混合の影響を考えなければならないことがわかる。 $N_{Re}=100$  ではいずれの羽根の場合共Ⅰ領域よりもⅡ領域のモデルで表示しなければならないことがわかる。これらのことは第3章の滞留時間分布から得られるモーメントの結果と一致する。全体的には、 $N_{Re}\leq 200$  では有効容積などの影響から反応率は6枚パドル、6枚タービン羽根、2枚パドルの順に小さくなっているが、 $N_{Re}>200$  では逆に層流領域の大きい2枚パドル、6枚タービン羽根、6枚パドルの順に反応率は小さくなっている。高レイノルズ数域では羽根に関係なく反応率は一致することがわかる。

次に、ステップ状の入力による過渡応答曲線について考えてみると、第4.9図～第4.14図のようになる。第4.9図、第4.11図、第4.13図はⅠ領域のモデル、第4.10図、第4.12図、第4.14図はⅡ領域のモデルを2枚パドル、6枚タービン羽根、6枚パドルについて計算し、実験値と共に表示している。Ⅲ領域はⅡ領域の  $N_{Re}=10^3$  の場合にはほぼ一致するので省略する。Ⅰ領域は  $N_{Re}=20, 50$ 、Ⅱ領域は  $N_{Re}=50, 200, 10^3$  についてそれぞれのモデルで計算された過渡応答曲線の立ち上りの状態から定常状態に近づくまでの濃度変化を示している。

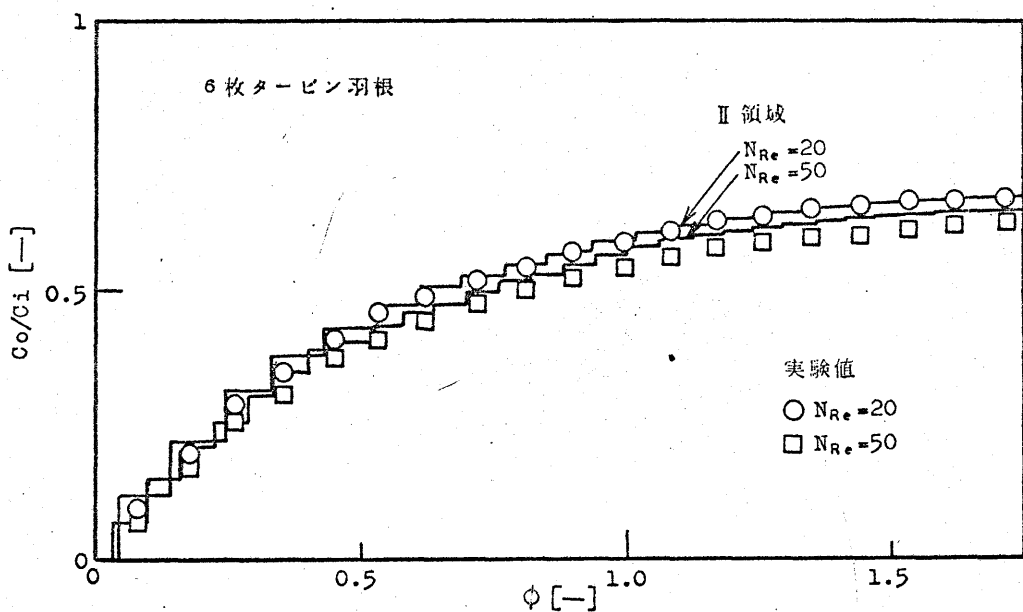
Ⅰ領域のモデルの過渡応答はモデルが押し出し流れと死空間の領域から成っているために階段状の立ち上りを示しているのは当然である。階段状の最初の1段までの横軸の値はステップ状に流入された反応物質が押し出し流れの領域の半分を通過して流出されるまでの時間であって第3章のⅠ領域のモデルの滞留時間分布における  $\phi'_L$  に等しく、その後の等間隔の時間は押し出し流れの領域を循環する循環時間、すなわち  $\phi_L (= \phi'_L + \phi''_L)$  に等しい。Ⅱ領域のモデルの計算値はⅠ領域のモデルと同様に押し出し流れから成っているために階段状の立ち上りを示すが、Ⅰ領域の場合とは異なって  $\phi_L$  の値が非常に小さい。そこで、種々検討した結果2つの押し出し流れの部分をも10個の槽列モデルで表示してもほとんど影響がないことがわかったので、Ⅱ領域の押し出し流れの部分は槽列モデルで置きかえて計算している。



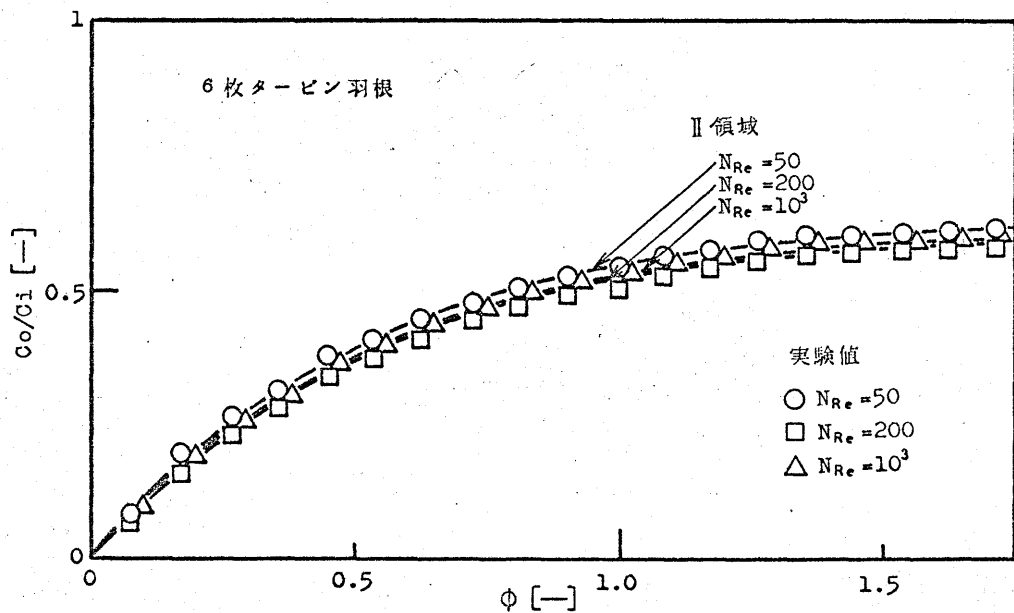
第4.9図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



第4.10図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値

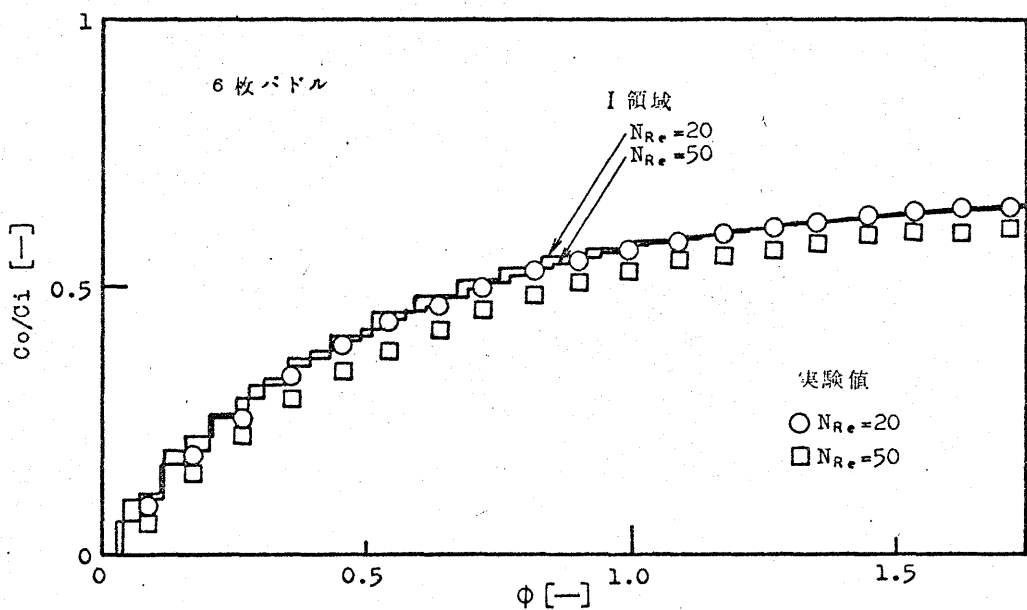


第4.11図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値

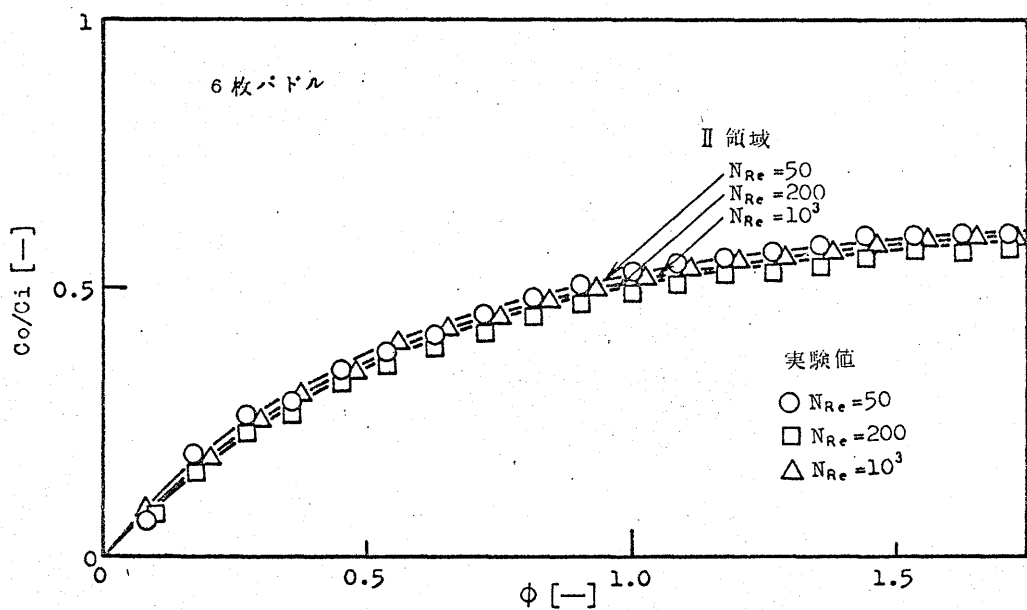


第4.12図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値





第4.13図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



第4.14図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値

実験値と対応させるとⅠ領域のモデルの計算値は階段状であり、実験値はなめらかな上昇曲線と予想されるので厳密には一致しないが、低レイノルズ数域をかなりよく表示しうることがわかる。

$NRe=50$  に関して定常状態の反応率を考えた場合、2枚パドルではⅠ領域、Ⅱ領域のいずれのモデルでも実験値を表示し、6枚タービン羽根と6枚パドルではⅡ領域のモデルで表示することがわかったが、これらと同様なことが過渡応答についても言える。

以上のことから、提案したⅠ領域、Ⅱ領域、Ⅲ領域のモデルを用いて入力がステップ状に変化した場合の過渡応答、すなわち定常状態の反応率と定常状態に到達するまでの濃度の時間的変化を計算し、実験値と対応させた結果、厳密には判定できないが混合の場合と同様に2枚パドル、6枚タービン羽根、6枚パドルともかなりよく一致することがわかり、モデルが適用されることがわかった。

## § 4.5 結 言

本章では提出したモデルが線形反応に適用されることを立証しようと試みた。反応の場合には混合と異なり実験的に検証することが難しい。操作上の困難、検出測定の問題、ことに低レイノルズ数における増粘剤を用いた高粘性溶液の実験は難しい。ここでは主として第5章、第6章で論ずる非線形反応におけるモデルの実験的検証の第1段階の研究として線形反応を取り扱っている。

1次反応として無水酢酸の加水分解反応を選び、回分操作によって各時間に対する濃度の変化を測定し、アレニウスプロットから反応速度定数 $k$ と絶対温度 $T$ との関係として(4.42)式を得た。また種々検討した結果増粘剤としてナトロゾールが最も適していることがわかり、高粘性溶液としてナトロゾールを用いても反応速度定数にほとんど影響がないことがわかった。周波数解析によるボード線図についての実験的検証は大過剰の水あるいは高粘性水溶液と無水酢酸をモル比で約200:1の割合でもって反応を行なわせるには微量の無水酢酸をパルス状に注入しなければならない。微量の無水酢酸をパルス状に注入することは非常に困難な上に反応槽の流入、流出口で入力と出力をサンプリングして定量分析法によって検出し、周波数解析を行なうことは検出誤差や計算誤差が大きくなるためにパルス応答法によるボード線図からモデルを検証することは望ましくないことがわかる。無水酢酸をステップ状の入力として連続的に流入し、流出溶液を約20秒間隔でサンプリングして定量分析して流出溶液の濃度の時間的変化を測定する。過渡応答の実験は、操作する上においても検出する上においても容易であり、反応物質にはほとんど不活性なナトロゾールを増粘剤として用いた場合にもかなり精度のよい結果が得られることがわかった。定常状態における反応

率，非定常状態における流入濃度に対する流出濃度の時間的変化を 2 枚パドル，6 枚タービン羽根，6 枚パドルについてモデルの計算値と実験値を対比させた結果，混合の場合と同様に低レイノルズ数域ではⅠ領域，中レイノルズ数域ではⅡ領域，高レイノルズ数域ではⅢ領域のモデルで表示できることがわかった。

## 第 4 章 使 用 記 号

$C_A$	無水酢酸の濃度	[g-moles/l]
$C_B$	酢酸の濃度	[g-moles/l]
$C_i, C_o$	流入, 流出液濃度	[g-moles/l]
$C_T$	全酢酸濃度 ( ( 4.38 ) 式参照 )	[g-moles/l]
$E(\alpha)$	滞留時間分布	[sec <sup>-1</sup> ]
$F(\alpha)$	$= \int_0^\alpha E(\alpha) d\alpha$	[—]
$f$	NaOH のファクター	[—]
$G_I(j\omega), G_{II}(j\omega)$	I 領域, II 領域, III 領域のモデルの伝達関数	[—]
$G_{III}(j\omega)$		
$I(\omega)$	伝達関数の虚数部	[—]
$j$	虚数単位	[—]
$k$	1 次反応の反応速度定数	[sec <sup>-1</sup> ]
$N$	羽根の回転数	[min <sup>-1</sup> ]
$N_{Re}$	レイノルズ数	[—]
$n$	NaOH の規定数	
$R(\omega)$	伝達関数の実数部	[—]
$S$	ラプラス変換のパラメータ	[—]
$T$	絶対温度	[°K]
$t$	時間	[sec]
$V_S$	試料の採取量	[l]
$V_1$	完全加水分解させた時の酢酸の滴定量	[l]
$V_2$	遊離した酢酸と既存の酢酸の和	[l]
$\Delta h_0, \Delta h_1, \Delta h_2 \dots\dots\dots$	1-F(α) 曲線の区分	[—]
$\zeta$	$= 1 + \lambda_q - \lambda_r$	[—]
$\theta$	見掛け上の平均滞留時間	[sec]
$\lambda_q$	流入流量に対する循環流量の比	[—]
$\lambda_r$	流入流量に対する物質交換量の比	[—]
$\lambda_s$	流入流量に対する短絡量の比	[—]

$\phi_L$	$=\phi'_L + \phi''_L$	[一]
$\phi'_L$	流出流れに関する押し出し流れ領域のおくれ時間の無次元数	[一]
$\phi''_L$	フィード・バック流れに関する押し出し流れ領域のおくれ時間の無次元数	[一]
$\phi_b$	全容積に対する完全混合の領域の容積の比	[一]

## 第 4 章 引 用 文 献

- 1 高松, 長谷川, 沢田: 化学工学協会第32年会要旨集第2分冊, P. 47 (1967)
- 2 高松, 沢田, 長谷川, 山口, 北川: 制御工学, 13, 103 (1969)

## 第5章 攪拌槽による等温反応(非線形反応) の静特性および動特性<sup>4,5,6)</sup>

### § 5.1 緒 言

第4章では攪拌槽における1次反応のモデルの適用性として、反応物質をステップ状に流入する過渡応答の実験によって反応率と過渡応答についてモデルの適用性の検証を行なった。また第4章の実験装置および実験方法は非線形反応にも適用できることがわかった。

非線形反応の場合には滞留時間分布によってのみ定まる巨視的混合以外に分散粒子間の物質交換に基づく微視的混合(マイクロ混合)<sup>3)</sup>についても考えなければならない。すでに市川<sup>2)</sup>やWorrell<sup>7)</sup>はマイクロ混合が最大に起っているZwietering<sup>8)</sup>の最大混合とマイクロ混合が全く起らないDanckwerts<sup>1)</sup>の完全分離の両極限について非線形反応の解析を行ない、反応の実験値と比較してマイクロ混合の影響について論じている。しかしながら、広範囲にわたるレイノルズ数(あるいは羽根の回転数)に対する反応の実験は反応物質の粘度を一定( $\mu \div 1$ )として羽根の回転数 $N = 0 \sim 10^3$  (r. p. m.)について行なわれている。すなわち、

$N_{Re} = 0 \sim 5 \times 10^3$  の時,  $N = 0 \sim 50$  (r. p. m.)

$N_{Re} = 5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の時,  $N = 50 \sim 500$  (r. p. m.)

$N_{Re} > 5 \times 10^4$  の時,  $N > 500$  (r. p. m.)

その結果、 $N_{Re} \div 0$  付近では実験値は完全分離に近い値を示すと報告している。実際の攪拌操作では $N = 0 \sim 50$  (r. p. m.) の場合、槽内の流動状態は流入溶液によってのみ影響される非常に不安定な流動状態である。また $N > 500$  (r. p. m.) では槽内は乱流状態となって液面が羽根の軸から槽壁に向かって急激な傾斜をなし、固体的回転渦が影響する状態である。

本章では提出したモデルが非線形反応にどのように適用するかを実験的に検証するために第2.1表のような操作条件のもとに実験を行なっている。また提出したモデルは攪拌槽内の流動状態から得られる物理的な現象のみを考慮したモデルであるからいかなる反応をも一義的に表示しうるモデルではない。すなわち、線形反応は一義的に表示しうるが、非線形反応の場合にはマイクロ混合が影響するために一義的に表示することができない。マイクロ混合による影響を種々の反応次数について検討している。また非線形反応を一義的に表示するモデルを作製するのに有用な研究として2次反応を例にマイクロ混合が最大に起る場合と全く起らない場合についてモデルを解析し、実験値と比較することによって各レイノルズ数に対するマイクロ混合の影響について考察している。

## § 5.2 ミクロ混合に関する基礎理論式

均一系反応で混合特性を問題にする場合、その混合の規模に応じて巨視的混合と微視的混合（ミクロ混合）の概念が考えられる。通常トレーサ応答の結果によってのみ定まる混合を巨視的混合と定義している。たとえば、槽内に非常に多くの流体の塊が充滿していると考え、任意の時刻に流出する流体は槽内のあらゆる位置にあった塊が確率的には全く平等に含まれる状態であり、これは統計的完全混合の状態である。このような確率論に基づく滞留時間分布によってのみ影響されて、物質交換には全く無関係な混合状態である。これに対して、槽内の塊同志の間ではそれらを構成している分子が十分な速さで交換してすべての塊の濃度が等しくなっているような混合、すなわち、均一相系の場合には流体要素間の物理量の均一化過程であり、異相系の場合には着目した分散粒子の合一・再分散過程で代表される物質交換に基づく混合を微視的混合（ミクロ混合）と定義している。微視的混合が最大の規模で起っている場合をZwietering<sup>8)</sup>は次のような概念で表示している。槽内の各分子が経過した時間を年齢（age） $\alpha$ 、槽内におけるあらゆる分子の年齢の平均を $\bar{\alpha}$ と表わすと、年齢の分散 $\sigma$ は（5.1）式で表わされる。

$$\sigma = \overline{(\alpha - \bar{\alpha})^2} \quad (5.1)$$

すなわち、年齢の分散は各分子の年齢と平均年齢の差の2乗平均と同じである。

次に、槽内の流体にある大きさの流体の塊を考え、その流体の塊の中の各分子の平均年齢を $\alpha_P$ と表わすと、流体塊の平均年齢の分散 $\sigma_P$ は（5.2）式となる。

$$\sigma_P = \overline{(\alpha_P - \bar{\alpha})^2} \quad (5.2)$$

Danckwerts<sup>1)</sup>は分散の度合を定量的に表わすために、分散の度合 $J$ なる値を次式のように定義している。

$$J = \frac{\sigma_P}{\sigma} = \overline{(\alpha_P - \bar{\alpha})^2} / \overline{(\alpha - \bar{\alpha})^2} \quad (5.3)$$

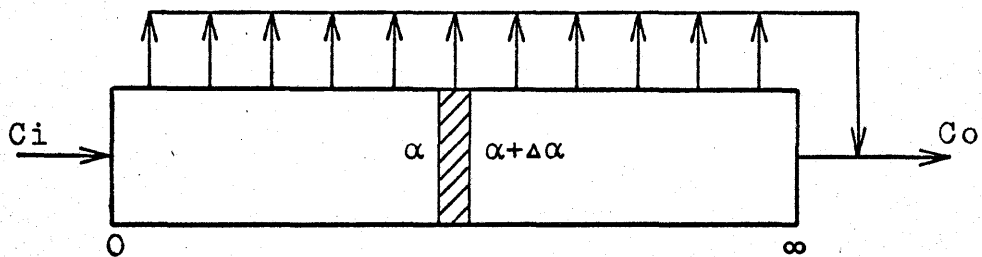
そこで、完全混合の状態（完全分離の場合）には $J = 1$ 、微視的混合が最大の規模で起る場合には $J = 0$ となり、普通の槽内流体は $J = 0 \sim 1$ の間にあると考えている。微視的混合が最大の規模で起っている場合には、槽内のある小さな部分（点）での滞留時間の分散と槽内での年齢の分散との比が最小になると考えられ、この状態を最大混合と名づけている。

### 5.2.1 完全分離

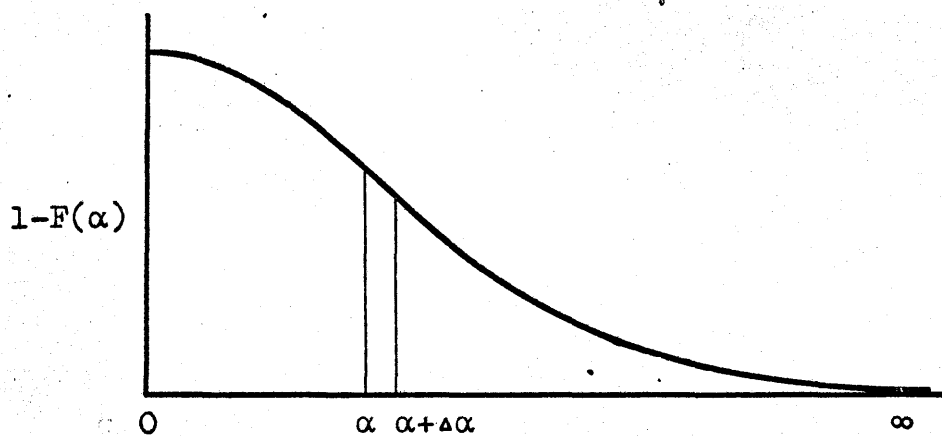
#### (1) 定常状態

反応槽内における流体が分散され、反応が行なわれる場合には分散粒子の滞留時間以外に分散粒子間の合一、再分散の頻度が反応に影響を及ぼす。もし分散粒子間に合一、再分散が全く起らない完全分散系では反応は個々の分散粒子内で全く独立に起っている。完全分離の理論をモデル化して考えると、第5.1図に示すような槽への流入流体がある小さな塊に分離し、その塊内では均一に混





第5.1図 完全分離モデル



第5.2図  $[1 - F(\alpha)]$  線図

合して他の塊との間には全く物質交換が行なわれないで流出するモデルが考えられる。第5.1図の年令 $\alpha$ と $\alpha + \Delta\alpha$ の微小区間について物質収支を考えるために(5.4)式によって滞留時間分布 $E(\alpha)$ から $F(\alpha)$ を求めて、第5.2図のような $[1-F(\alpha)]$ 曲線を考える。

$$\int E(\alpha) d\alpha = F(\alpha) \quad (5.4)$$

年令 $\alpha$ と $\alpha + \Delta\alpha$ の間に微小な流塊の容積を $\Delta V$ としてその流塊における流入量，流出量，反応量を考えると，

$$\begin{aligned} \alpha \text{ における流入量} & : F_e[1-F(\alpha)]C(\alpha) \\ \alpha + \Delta\alpha \text{ における流出量} & : F_e[1-F(\alpha+\Delta\alpha)]C(\alpha+\Delta\alpha) \\ \text{枝管からの流出量} & : F_e E(\alpha) C(\alpha) \Delta\alpha \\ \text{微小容積内での反応量} & : \Delta VR(c) \end{aligned}$$

となるから，これらの量について定常状態における物質収支式を考えると，(5.5)式となる。

$$\begin{aligned} F_e[1-F(\alpha)]C(\alpha) - F_e[1-F(\alpha+\Delta\alpha)]C(\alpha+\Delta\alpha) - F_e E(\alpha) C(\alpha) \Delta\alpha \\ - \Delta VR(c) = 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

ここで， $\Delta V$ は

$$\Delta V = F_e[1-F(\alpha)]\Delta\alpha \quad (5.6)$$

と表わされるから，

$$\begin{aligned} \therefore \frac{[1-F(\alpha)]C(\alpha) - [1-F(\alpha+\Delta\alpha)]C(\alpha+\Delta\alpha)}{\Delta\alpha} - E(\alpha)C(\alpha) \\ - [1-F(\alpha)]R(c) = 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

そこで，

$$\begin{aligned} \frac{[1-F(\alpha)]C(\alpha) - [1-F(\alpha+\Delta\alpha)]C(\alpha+\Delta\alpha)}{\Delta\alpha} &= -[1-F(\alpha)] \frac{C(\alpha+\Delta\alpha) - C(\alpha)}{\Delta\alpha} \\ &+ \frac{F(\alpha+\Delta\alpha) - F(\alpha)}{\Delta\alpha} C(\alpha+\Delta\alpha) \end{aligned} \quad (5.8)$$

となるので、(5.7)式は

$$-(1-F(\alpha)) \frac{C(\alpha+\Delta\alpha)-C(\alpha)}{\Delta\alpha} - \frac{F(\alpha+\Delta\alpha)-F(\alpha)}{\Delta\alpha} C(\alpha+\Delta\alpha) - E(\alpha)C(\alpha) - (1-F(\alpha))R(c) = 0 \quad (5.9)$$

(5.9)式に(5.4)式を代入して $\Delta\alpha \rightarrow 0$ とすると、

$$\frac{dc(\alpha)}{d\alpha} + R(c) = 0 \quad (5.10)$$

となる。

反応槽から流出する濃度を $C_0$ とすると、流出量 $F_0 C_0$ は枝管からの流出量 $F_0 E(\alpha) \Delta\alpha$ を $\alpha=0 \sim \infty$ まで総和した(5.11)式で表わされる。

$$F_0 C_0 = \sum_{\alpha=0}^{\infty} F_0 E(\alpha) C(\alpha) \Delta\alpha \quad (5.11)$$

すなわち、槽から流出濃度 $C_0$ は

$$C_0 = \int_0^{\infty} E(\alpha) C(\alpha) d\alpha \quad (5.12)$$

と表わされるから、(5.10)式から $C(\alpha)$ を求めて(5.12)式より定常状態の流出濃度を計算することができる。

## (2) 非定常状態

ある時刻 $t$ における流塊の年令 $\alpha$ について考えると、流塊内の濃度は $C(\alpha, t)$ と表わされるから定常状態の場合と同様に第5.2図について年令 $\alpha$ から $\alpha + \Delta\alpha$ 内の微小流塊の容積を $\Delta V$ としてその流塊における流入量、流出量、反応量を考えると、

$$\begin{aligned} \alpha \text{ における流入量} &: F_0 (1-F(\alpha)) C(\alpha, t) \\ \alpha + \Delta\alpha \text{ における流出量} &: F_0 (1-F(\alpha + \Delta\alpha)) C(\alpha + \Delta\alpha, t) \\ \text{枝管からの流出量} &: F_0 E(\alpha) C(\alpha + \Delta\alpha, t) \Delta\alpha \\ \text{反応量} &: \Delta VR(c) \end{aligned}$$

となるから、これらの量について非定常状態における物質収支式を考えると、流塊内の濃度 $C(\alpha, t)$ の時間に関する変化は(5.13)式と表わされる。

$$\Delta V \frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial t} = F_0[1-F(\alpha)]C(\alpha, t) - F_0[1-F(\alpha+\Delta\alpha)]C(\alpha+\Delta\alpha, t) \\ - F_0 E(\alpha)C(\alpha+\Delta\alpha, t)\Delta\alpha - \Delta VR(c) \quad (5.13)$$

(5.5) 式を代入すると,

$$\therefore [1-F(\alpha)] \frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial t} = \frac{[1-F(\alpha)]C(\alpha, t) - [1-F(\alpha+\Delta\alpha)]C(\alpha+\Delta\alpha, t)}{\Delta\alpha} \\ - E(\alpha)C(\alpha+\Delta\alpha, t) - [1-F(\alpha)]R(c) \quad (5.14)$$

そこで,

$$\frac{[1-F(\alpha)]C(\alpha, t) - [1-F(\alpha+\Delta\alpha)]C(\alpha+\Delta\alpha, t)}{\Delta\alpha} \\ = -[1-F(\alpha)] \frac{C(\alpha+\Delta\alpha, t) - C(\alpha, t)}{\Delta\alpha} + \frac{F(\alpha+\Delta\alpha) - F(\alpha)}{\Delta\alpha} C(\alpha+\Delta\alpha, t) \quad (5.15)$$

となるので, (5.14) 式に (5.4), (5.15) 式を用いて  $\Delta\alpha \rightarrow 0$  とすると,

$$\frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial t} + \frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial \alpha} + R(c) = 0 \quad (5.16)$$

時間  $t = 0$  における槽内の流体の濃度, すなわち初期条件を

$$C(\alpha, 0) = C_i(\alpha) \quad (5.17)$$

$t$  時間後の  $\alpha = 0$  における濃度, すなわち境界条件を

$$C(0, t) = C_b(t) \quad (5.18)$$

とすると, (5.16) 式は  $t = \alpha + \tau$  なる特性曲線にしたがう常微分方程式となり,  $C(\alpha, t)$  を求めることができる。ここで,  $\tau$  は一定の値である。

次に, 時間  $t$  における槽からの流出量  $F_0 C_0(t)$  は, 枝管からの流出量  $F_0 E(\alpha)C(\alpha, t)\Delta\alpha$  を  $\alpha = 0 \sim \infty$  まで総和したものに等しい。

すなわち,

$$F_0 C_0(t) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} F_0 E(\alpha)C(\alpha, t)\Delta\alpha \quad (5.19)$$

$$\therefore C_0(t) = \int_0^{\infty} E(\alpha) C(\alpha, t) d\alpha \quad (5.20)$$

となるので、(5.16)、(5.17)、(5.18)式から得られる $C(\alpha, t)$ を(5.20)式に代入すると、槽からの流出濃度 $C_0(t)$ を求めることができる。

## 5.2.2 最大混合

### (1) 定常状態

Zwieteringはミクロ混合が最大の規模で起っている最大混合の場合を概念的に考えている。反応槽内の流体についてある瞬間から流出されるまでに滞留する時間、すなわち余命 $\lambda$ を考えると最大混合は次の2つのことを満足することになる。

(i) 同一点内に存在する分子は全て同時に槽から流出すること

(ii) 同一余命をもつ点は槽に入った瞬間に完全に混合し、同じ滞留時間分布をもつこと

完全分離の場合と対比するために最大混合の場合をモデル化して考えると第5.3図のようなになる。第5.3図の余命 $\lambda$ と $\lambda + d\lambda$ の微小区間について物質収支を考えるために、5.2.1(1)の場合と同様に滞留時間分布 $E(\lambda)$ から滞留時間分布関数 $F(\lambda)$ を(5.21)式によって求めて第5.4図のような $[1 - F(\lambda)]$ 曲線を考える。

$$\int E(\lambda) d\lambda = F(\lambda) \quad (5.21)$$

余命 $\lambda$ と $\lambda + d\lambda$ の間の微小な流塊の容積を $\Delta V$ 、槽への流入濃度 $C_1$ としてその流塊における流入量、流出量、反応量を考えると、

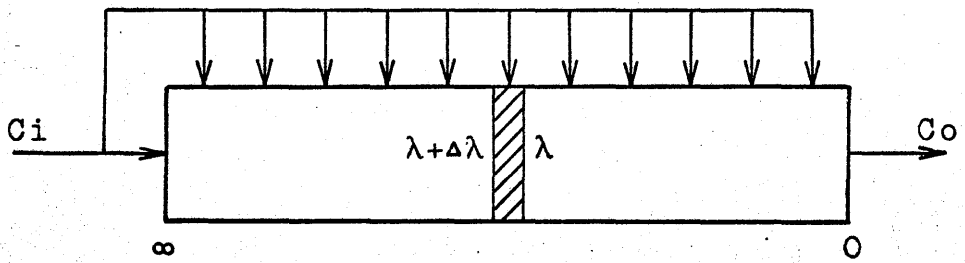
$$\begin{aligned} \lambda + d\lambda \text{ における流入量} & : F_0 [1 - F(\lambda + d\lambda)] C(\lambda + d\lambda) \\ \text{枝管からの流入量} & : F_0 E(\lambda) C_1 d\lambda \\ \lambda \text{ における流出量} & : F_0 [1 - F(\lambda)] C(\lambda) \\ \text{微小容積内での反応量} & : \Delta V R(c) \end{aligned}$$

となるから、これらの量について定常状態における物質収支式を考えると、(5.22)式となる。

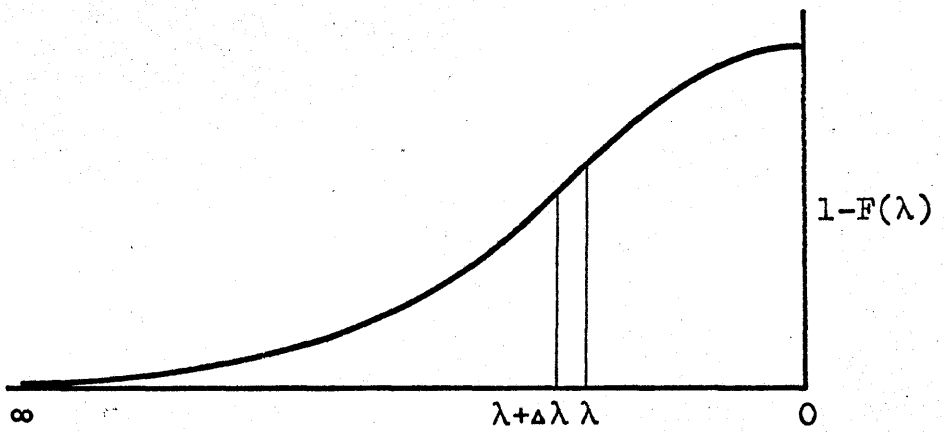
$$\begin{aligned} F_0 [1 - F(\lambda + d\lambda)] C(\lambda + d\lambda) + F_0 E(\lambda) C_1 d\lambda \\ - F_0 [1 - F(\lambda)] C(\lambda) - \Delta V R(c) = 0 \end{aligned} \quad (5.22)$$

ここで、 $\Delta V$ は

$$\Delta V = F_0 [1 - F(\lambda)] d\lambda \quad (5.23)$$



第5.3図 最大混合モデル



第5.4図  $[1 - F(\lambda)]$  線図

と表わされるから,

$$\therefore \frac{\{1-F(\lambda+\Delta\lambda)\}C(\lambda+\Delta\lambda)-\{1-F(\lambda)\}C(\lambda)}{\Delta\lambda} + E(\lambda)C_i$$

$$-\{1-F(\lambda)\}R(c)=0 \quad (5.24)$$

そこで,

$$\frac{\{1-F(\lambda+\Delta\lambda)\}C(\lambda+\Delta\lambda)-\{1-F(\lambda)\}C(\lambda)}{\Delta\lambda} = \{1-F(\lambda)\} \frac{C(\lambda+\Delta\lambda)-C(\lambda)}{\Delta\lambda}$$

$$-\frac{F(\lambda+\Delta\lambda)-F(\lambda)}{\Delta\lambda} C(\lambda+\Delta\lambda)$$

$$(5.25)$$

となるので, (5.24)式は

$$\{1-F(\lambda)\} \frac{C(\lambda+\Delta\lambda)-C(\lambda)}{\Delta\lambda} - \frac{F(\lambda+\Delta\lambda)-F(\lambda)}{\Delta\lambda} C(\lambda+\Delta\lambda)$$

$$+E(\lambda)C_i - \{1-F(\lambda)\}R(c)=0$$

$$(5.26)$$

(5.26)式に(5.21)式を代入して $\Delta\lambda \rightarrow 0$ とすると,

$$\frac{dC(\lambda)}{d\lambda} - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} [C(\lambda)-C_i] - R(c)=0 \quad (5.27)$$

となる。したがって, 反応槽の滞留時間分布がわかれば, 最大混合の場合の定常状態の流出濃度 $C_0$ を(5.27)式から計算することができる。

## (2) 非定常状態

ある時刻 $t$ における流塊の余命 $\lambda$ について考えると, 流塊内の濃度は $C(\lambda, t)$ と表わされるから定常状態の場合と同様に第5.4図について余命 $\lambda$ から $\lambda + \Delta\lambda$ 内の微小流塊の容積を $\Delta V$ , 槽への流入濃度 $C_i(\lambda)$ としてその流塊における流入量, 流出量, 反応量を考えると,

$$\begin{aligned} \lambda + \Delta\lambda \text{ における流入量} &: F_0 \{1-F(\lambda+\Delta\lambda)\} C(\lambda+\Delta\lambda, t) \\ \text{枝管からの流入量} &: F_0 E(\lambda) C_i(\lambda) \Delta\lambda \\ \lambda \text{ における流出量} &: F_0 \{1-F(\lambda)\} C(\lambda, t) \end{aligned}$$

微小容積内での反応量 :  $\Delta VR(c)$

となるから、これらの量について非定常状態における物質収支式を考えると、流塊内の濃度  $C(\lambda, t)$  の時間に関する変化は (5.28) 式と表わされる。

$$\Delta V \frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial t} = F_o[1-F(\lambda+\Delta\lambda)]C(\lambda+\Delta\lambda, t) + F_o E(\lambda) C_i(\lambda) \Delta\lambda \\ - F_o[1-F(\lambda)]C(\lambda, t) - \Delta VR(c) \quad (5.28)$$

(5.23) 式を代入すると、

$$\therefore [1-F(\lambda)] \frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial t} = \frac{[1-F(\lambda+\Delta\lambda)]C(\lambda+\Delta\lambda, t) - [1-F(\lambda)]C(\lambda, t)}{\Delta\lambda} \\ + E(\lambda) C_i(\lambda) - [1-F(\lambda)]R(c) \quad (5.29)$$

そこで、

$$\frac{[1-F(\lambda+\Delta\lambda)]C(\lambda+\Delta\lambda, t) - [1-F(\lambda)]C(\lambda, t)}{\Delta\lambda} \\ = [1-F(\lambda)] \frac{C(\lambda+\Delta\lambda, t) - C(\lambda, t)}{\Delta\lambda} - \frac{F(\lambda+\Delta\lambda) - F(\lambda)}{\Delta\lambda} C(\lambda+\Delta\lambda, t) \quad (5.30)$$

となるので、(5.29) 式に (5.21), (5.30) 式を用いて  $\Delta\lambda \rightarrow 0$  とすると、

$$\frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial t} - \frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial \lambda} - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} [C_i(\lambda) - C(\lambda, t)] + R(c) = 0 \quad (5.31)$$

となる。



次に、時間  $t = 0$  における槽内の流体の濃度、すなわち初期条件を

$$C(\lambda, 0) = C_i(\lambda) \quad (5.32)$$

$t$  時間後の  $\lambda = \infty$  における境界条件を

$$\left( \frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial \lambda} \right)_{\lambda = \infty} = 0 \quad (5.33)$$

と考えると、 $t = \tau - \lambda$  なる特性曲線にしたがう常微分方程式となり、 $\lambda = 0$  における槽からの流出濃度  $C(0, t)$  を求めると、

$$C_o(t) = C(0, t) \quad (5.34)$$

なる関係から  $C_o(t)$  を求めることができる。

## § 5.3 モデルの解析

### 5.3.1 完全分離

定常状態の場合に槽からの流出濃度  $C_o$  を計算するには、回分操作と考えて (5.10) 式から  $C(\alpha)$  を計算し、(5.12) 式から求めることができる。たとえば、 $n$  次反応の場合には

$$\frac{dC(\alpha)}{d\alpha} = -kC(\alpha)^n \quad (5.35)$$

$$\therefore C(\alpha) = C_i [1 + (n-1)kC_i^{n-1}\alpha]^{-\frac{1}{n-1}} \quad (5.36)$$

$n = 0$  では、

$$C(\alpha) = -k + C_i \quad (5.37)$$

$n = \frac{1}{2}$  では、

$$C(\alpha) = [C_i^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}k\alpha]^2 \quad (5.38)$$

$n = 1$  では、

$$C(\alpha) = \exp(-k\alpha) \quad (5.39)$$

$n=2$ では,

$$C(\alpha) = \frac{C_i}{1+kC_i\alpha} \quad (5.40)$$

となる。

非定常状態について実際に数値解析する場合には、流入濃度がステップ状に変化した過渡応答の場合について考えている。すなわち、

$$t \leq 0 \text{ の時, } C_i = 0 \quad (5.41)$$

$$t > 0 \text{ の時, } C_i = \text{一定} \quad (5.42)$$

の場合であるから、時間  $t$  において槽からの流出濃度は  $\alpha = 0 \sim t$  までの枝管の総和である。(5.10) 式の回分操作の反応式によって  $C(\alpha)$  を求め、(5.43) 式に代入することによって  $C_0(t)$  を求めている。

$$C_0(t) = \int_0^t E(\alpha) C(\alpha) d\alpha \quad (5.43)$$

### 5.3.2 最大混合

定常状態の最大混合の値はモデルの滞留時間分布  $E(\lambda)$  を用いて (5.27) 式により槽からの流出濃度、すなわち、 $\lambda = 0$  の時の濃度を計算することができる。ここで、 $R(c)$  は  $n$  次反応なら、

$$R(c) = -kC(\lambda)^n \quad (5.44)$$

である。

非定常状態を実際に解析する場合には、流入濃度がステップ状に変化した場合の過渡応答についてのみ考えている。すなわち、

$$t \leq 0 \text{ の時, } C_i = 0 \quad (5.45)$$

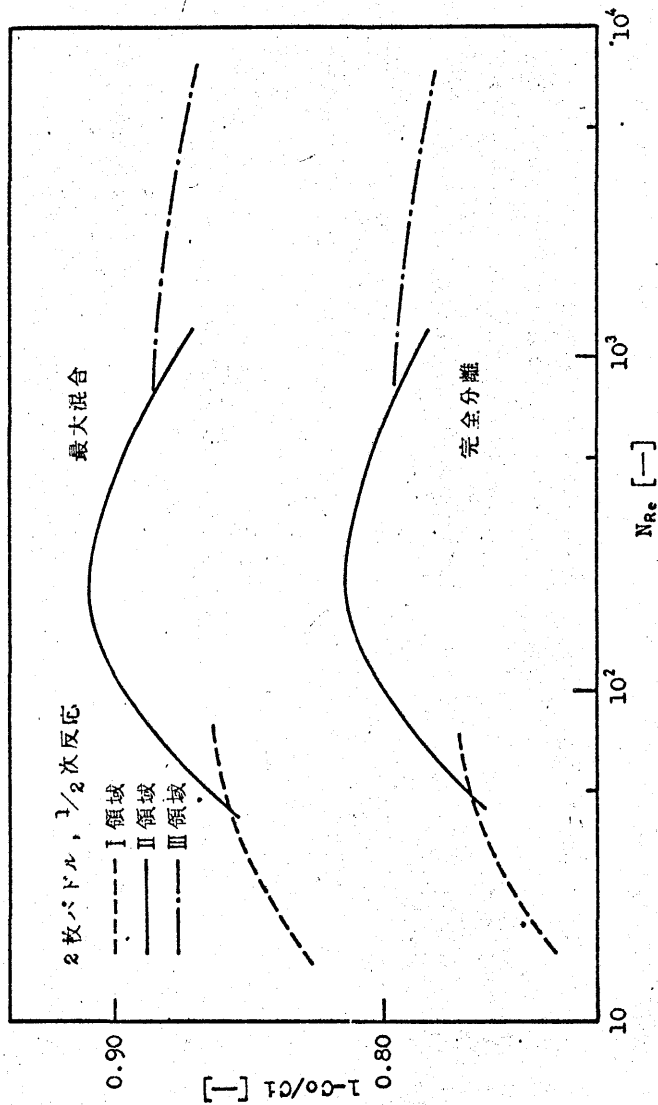
$$t > 0 \text{ の時, } C_i = \text{一定} \quad (5.46)$$

の場合であるから初期値として、

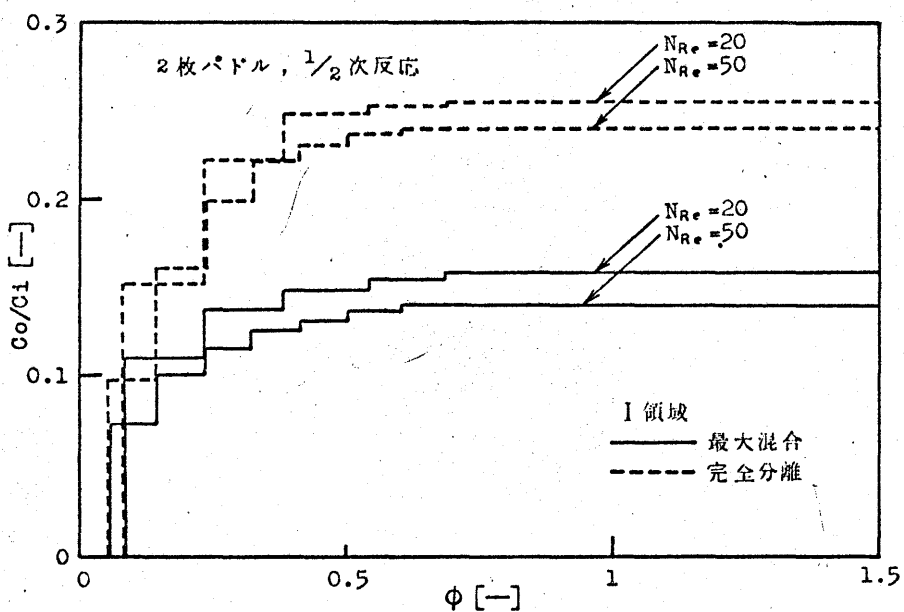
$$\lambda = t_1 \text{ の時, } C(\lambda) = 0 \quad (5.47)$$

において、 $\lambda=0$  のときの  $C(\lambda)$  の値を (5.27) 式から求めると、その時刻の濃度  $C_0(t_1)$  が求まるので、それを各時刻について順次くり返すことによって  $C_0(t)$  を求めることができる。

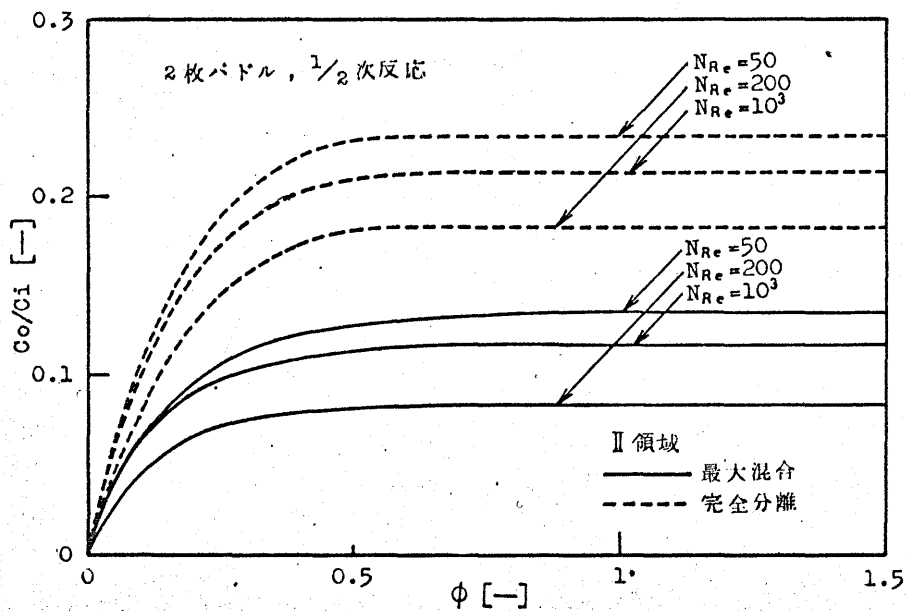
以上のような完全分離と最大混合の概念に関する解析方法により提出したモデルと第2章の混合特性値を用いて非線形反応の計算を行なうことができる。一例として  $1/2$  次反応、2 次反応につい



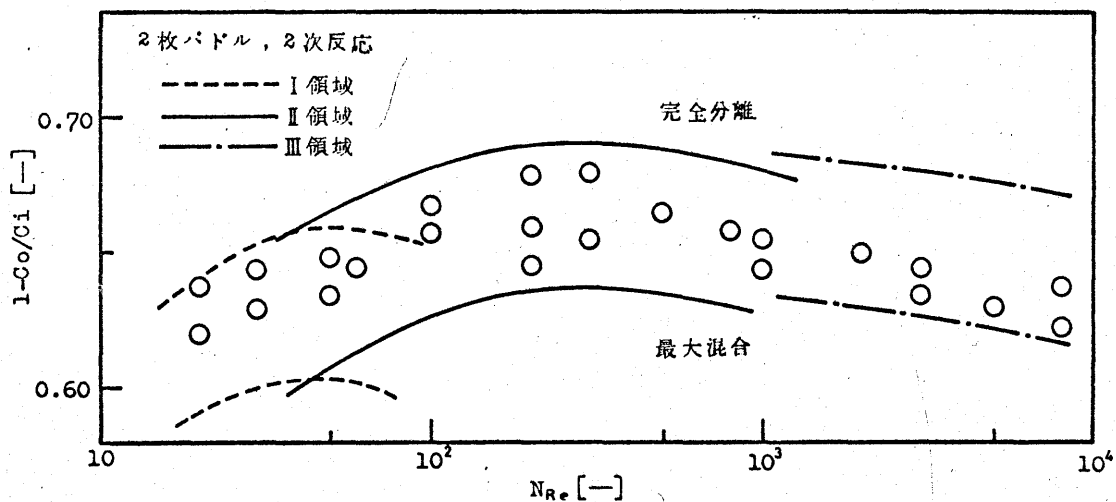
第5.5図 反応率とレイノルズ数の関係



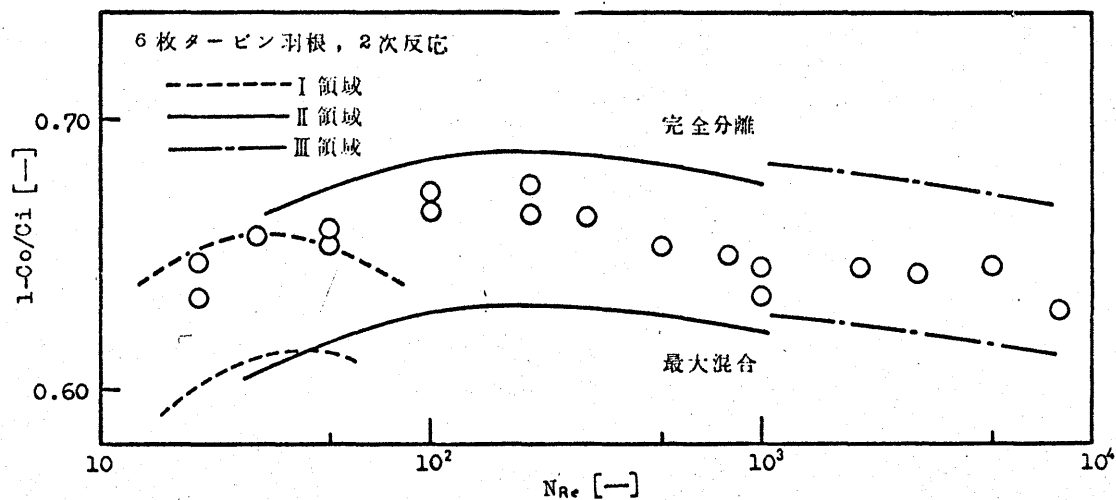
第5.6図 過渡応答に関するモデルの計算値



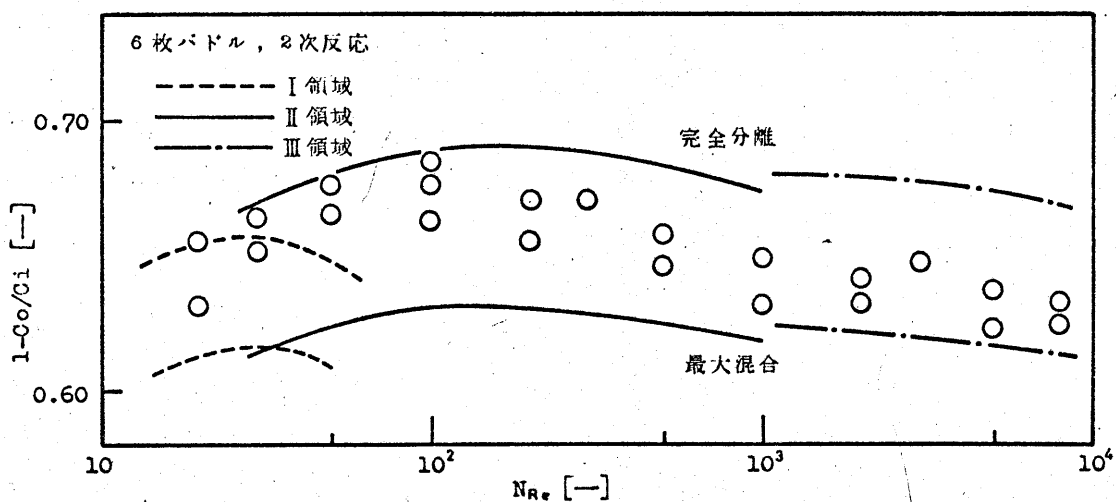
第5.7図 過渡応答に関するモデルの計算値



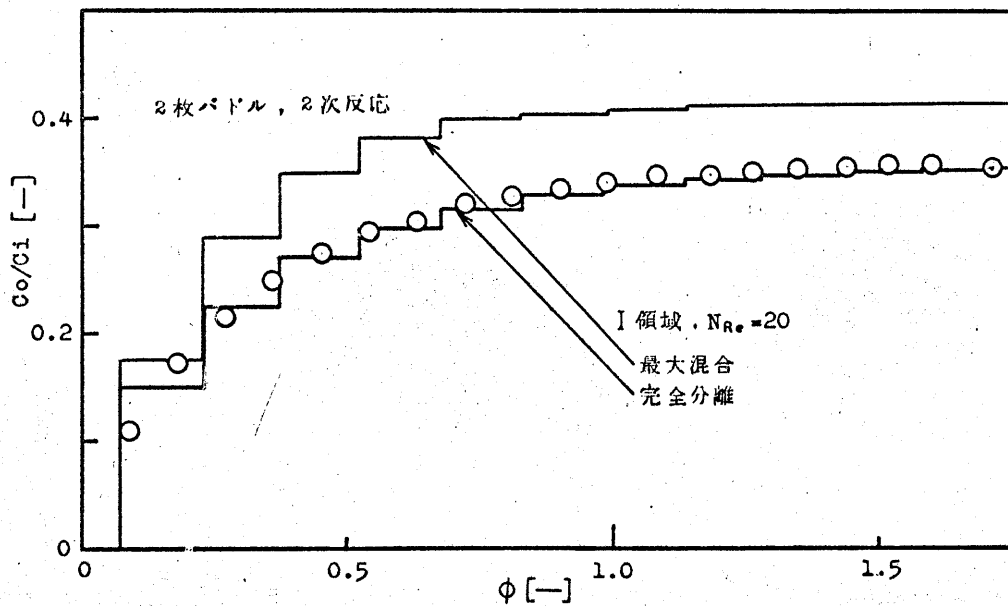
第5.8図 反応率に関するモデルの計算値と実験値



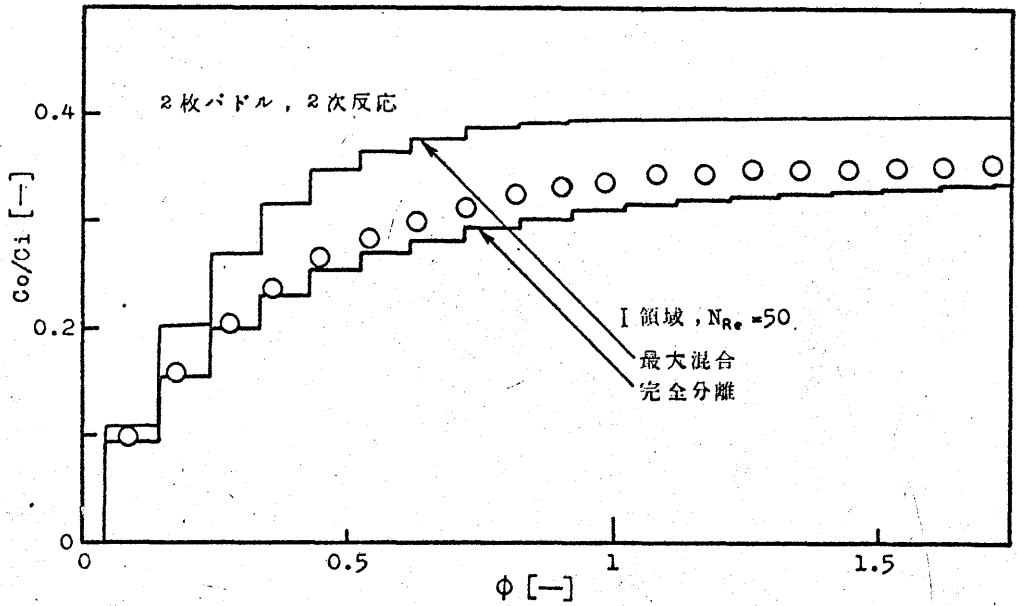
第5.9図 反応率に関するモデルの計算値と実験値



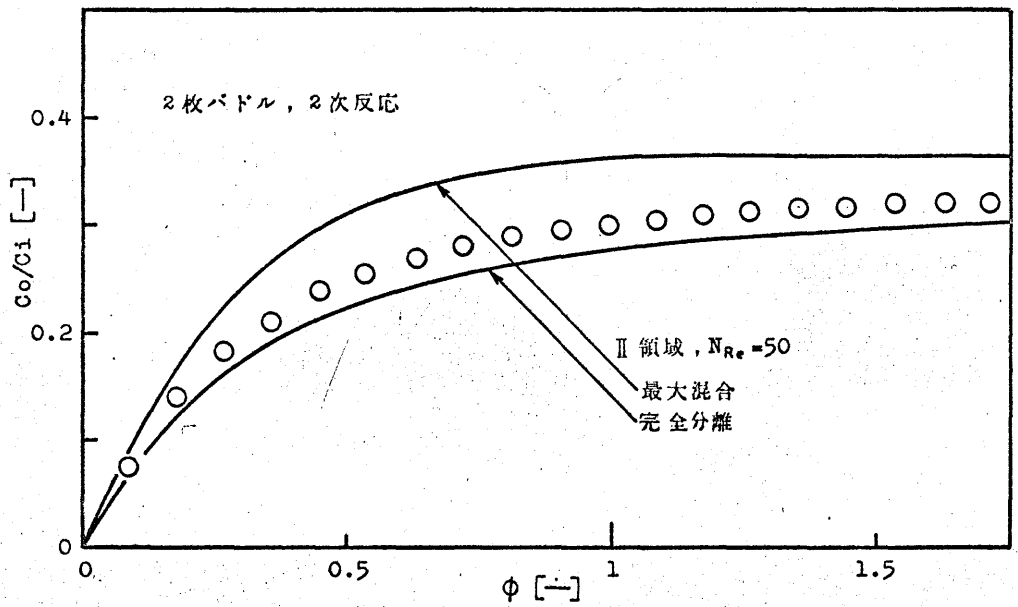
第 5.10 図 反応率に関するモデルの計算値と実験値



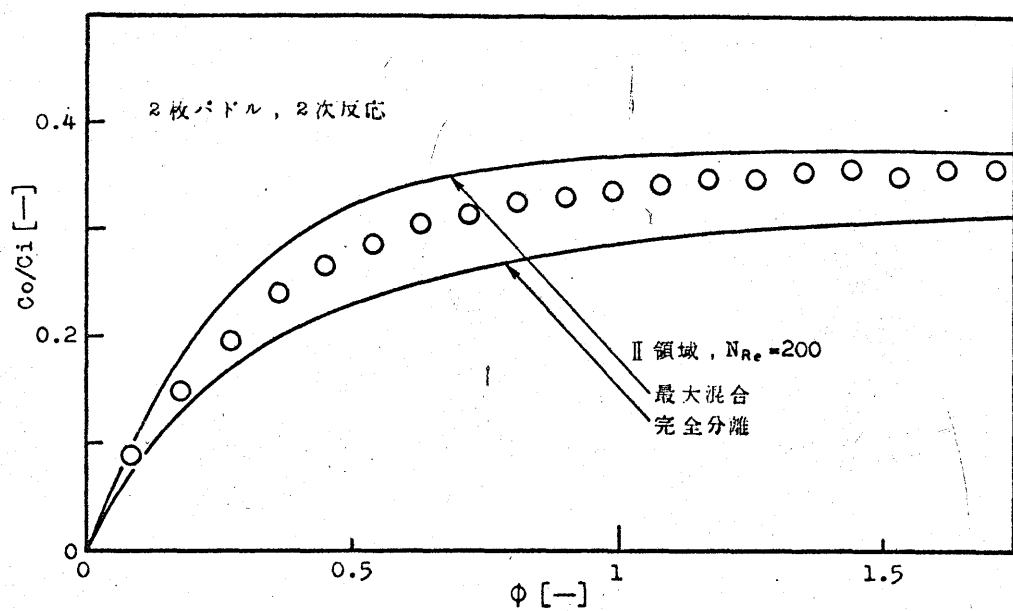
第 5.11 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



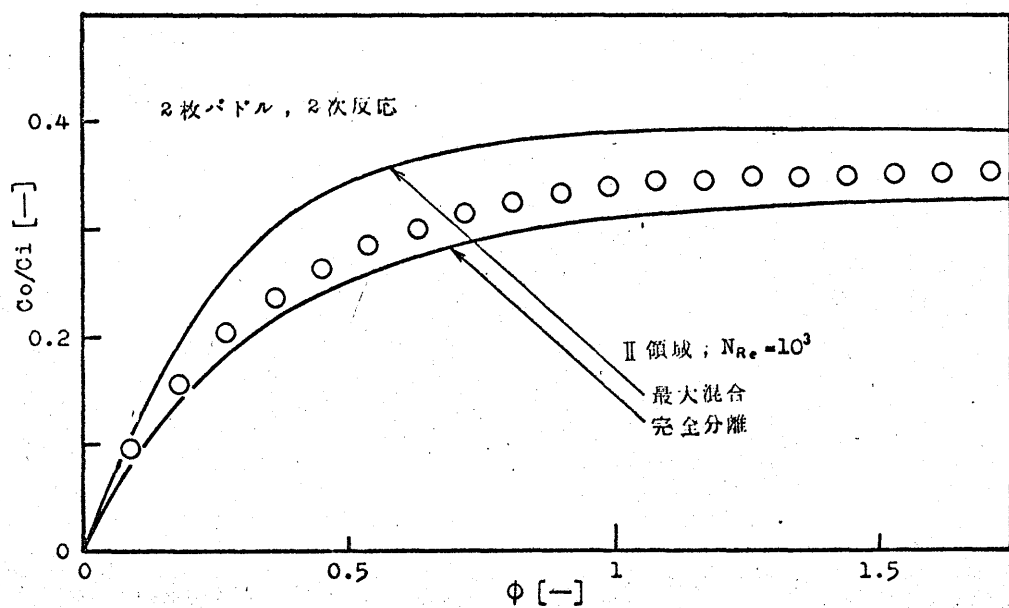
第 5.12 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



第 5.13 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値

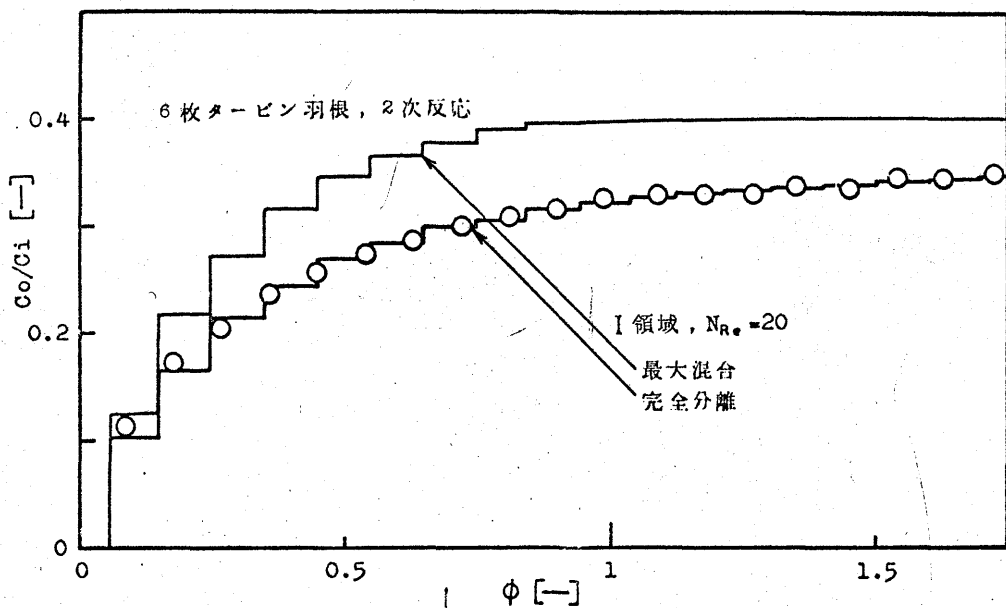


第 5.14 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値

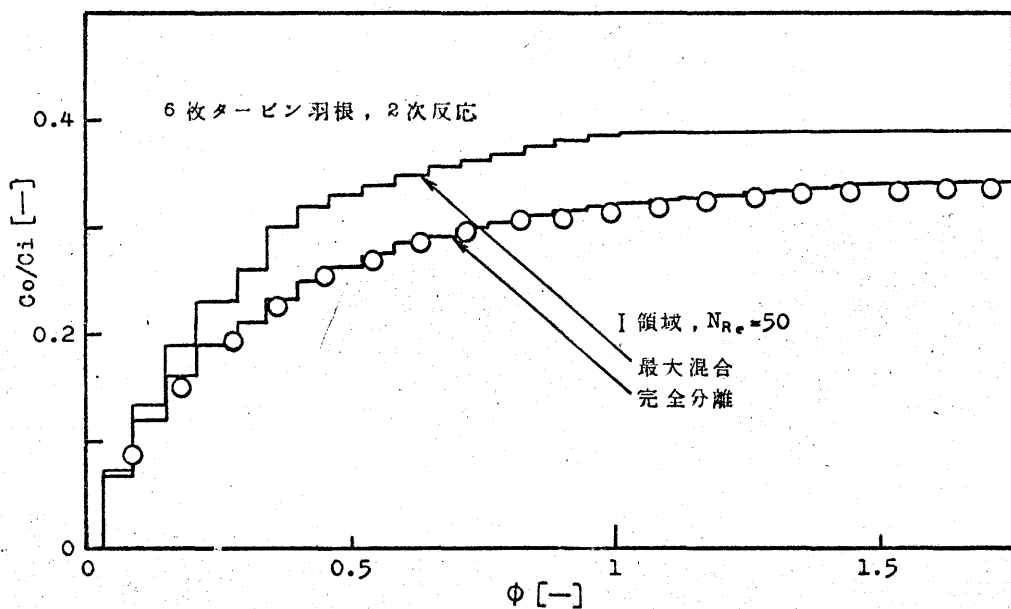


第 5.15 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値

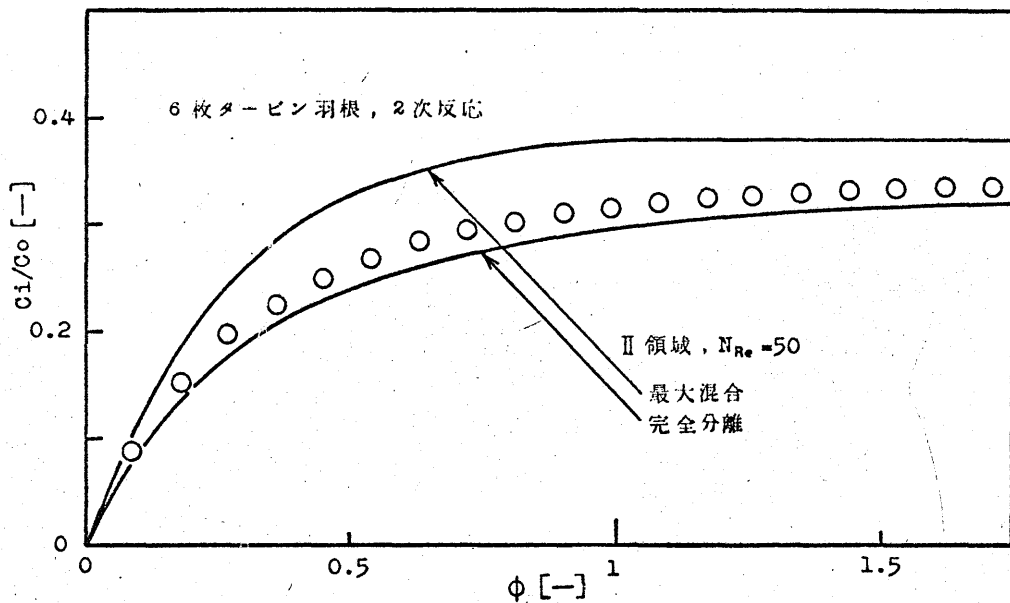




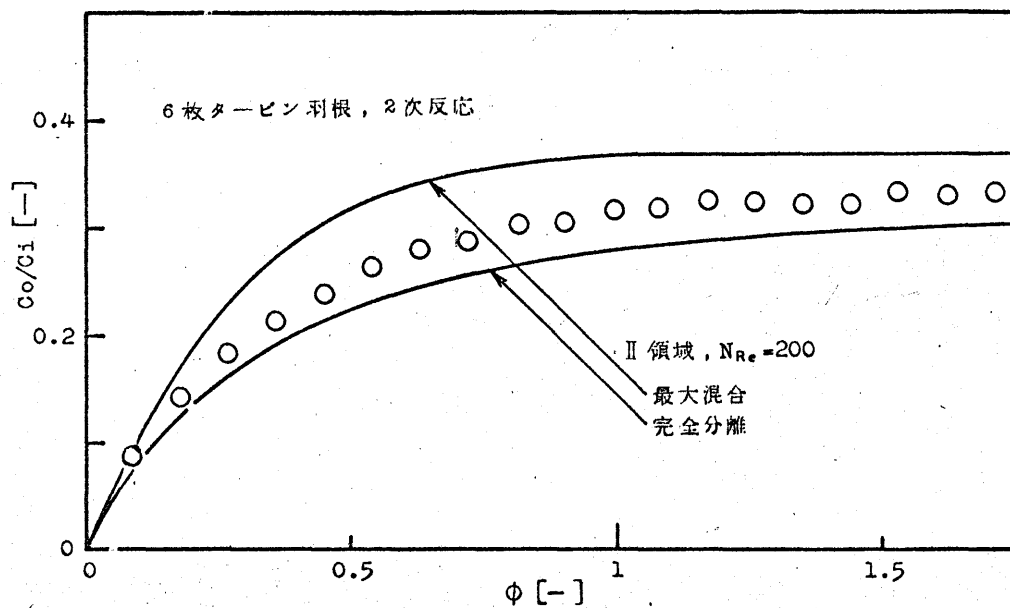
第 5.16 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



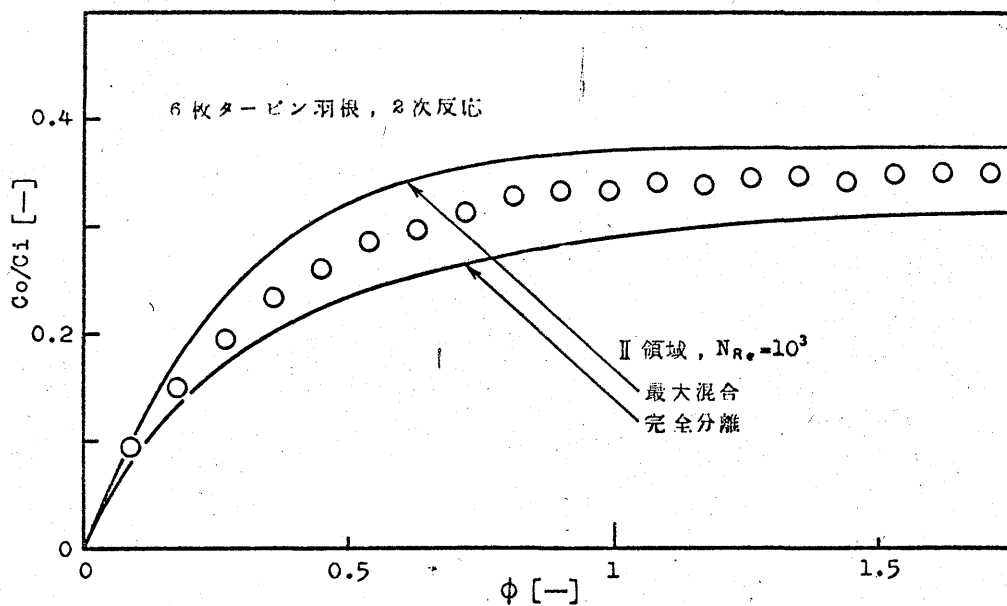
第 5.17 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



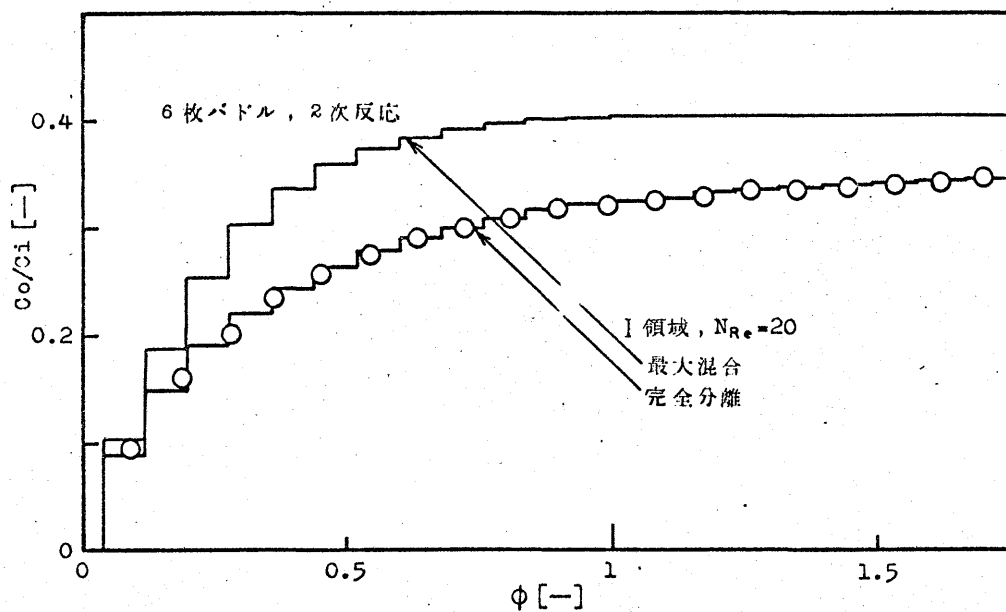
第5.18図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



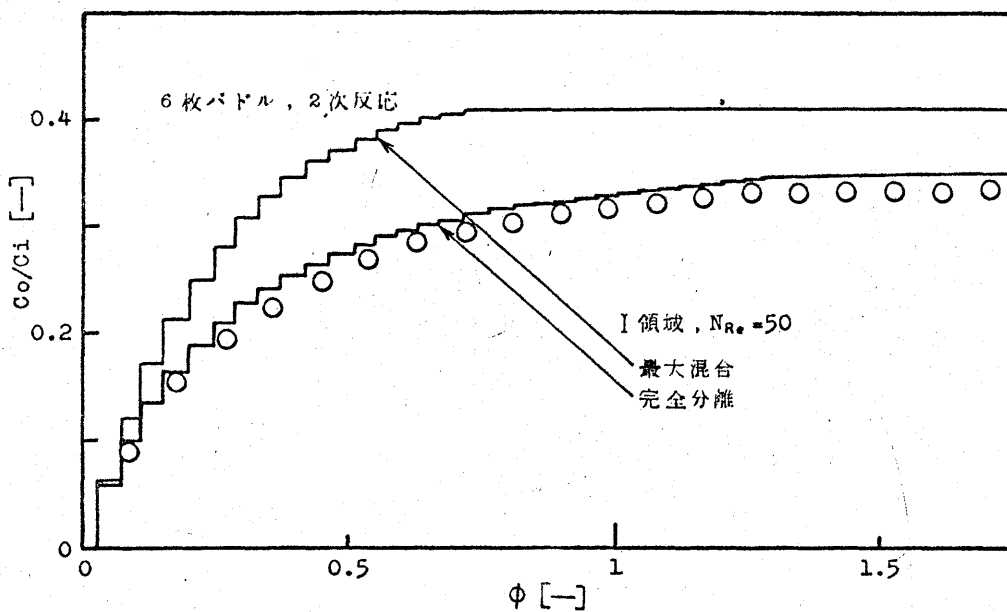
第5.19図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



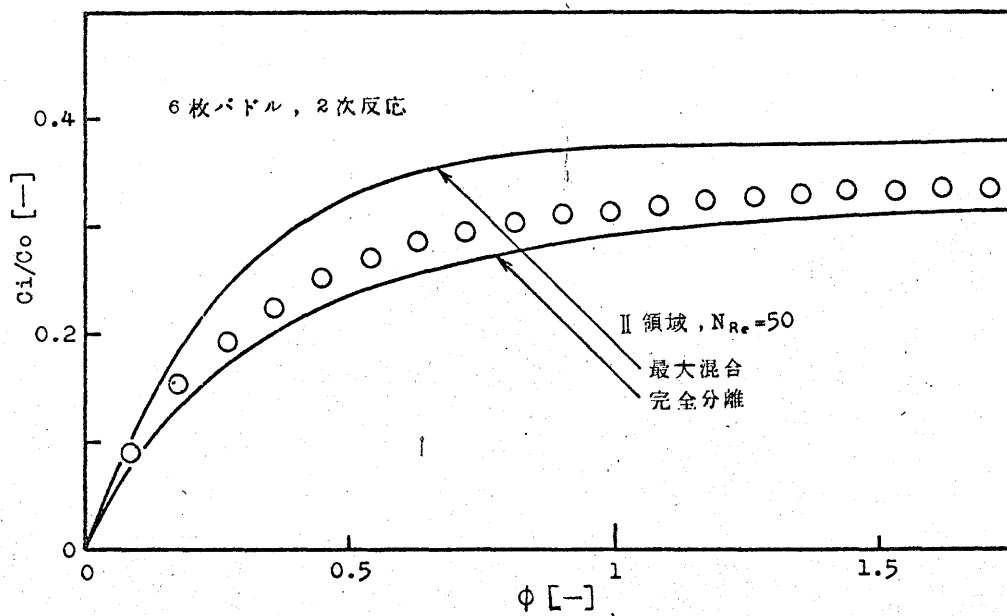
第 5.20 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



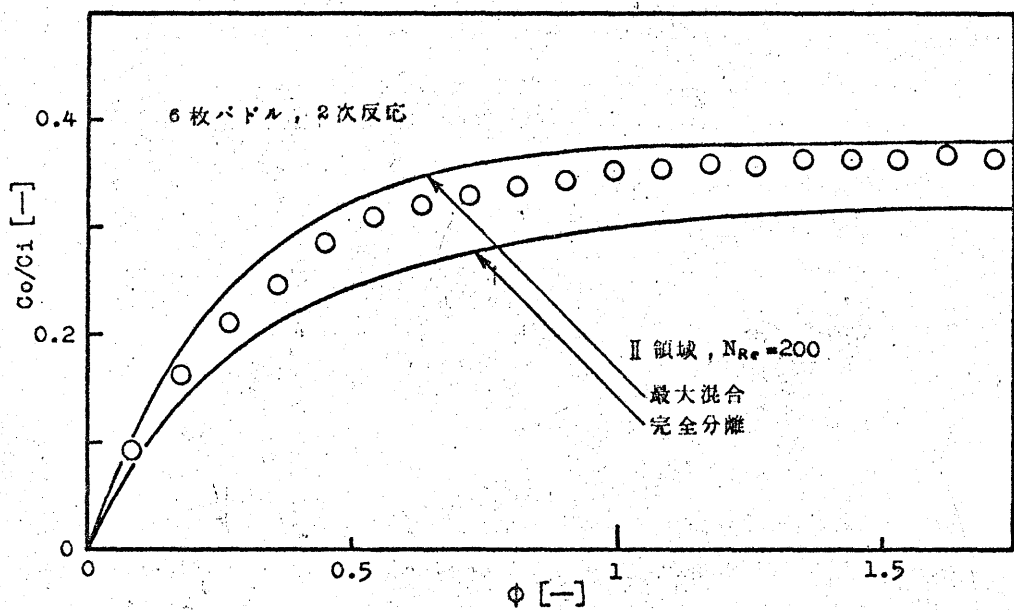
第 5.21 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



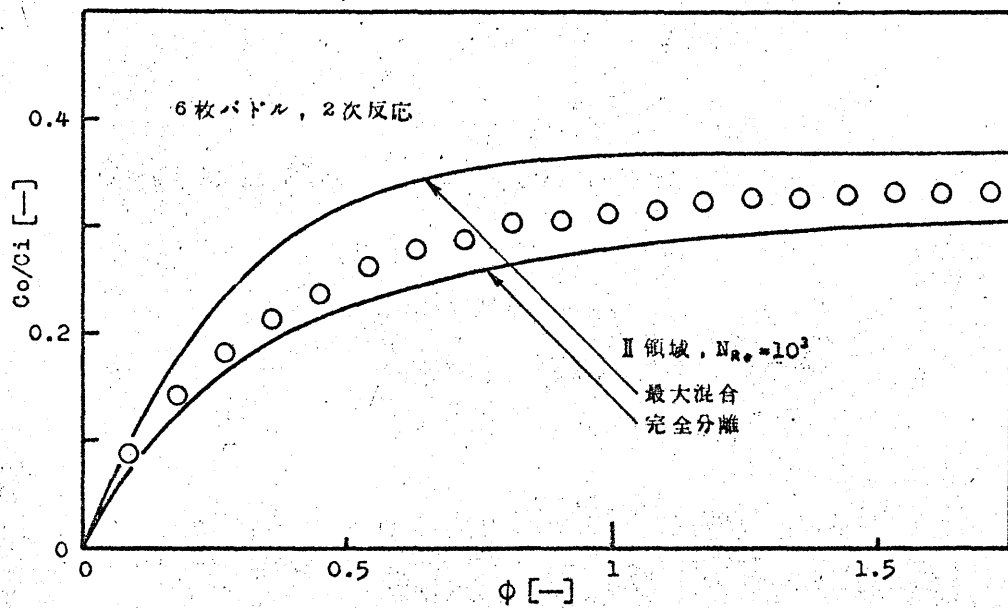
第 5.22 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



第 5.23 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



第 5.24 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値



第 5.25 図 過渡応答に関するモデルの計算値と実験値

て定常状態における反応率，ステップ状入力による過渡応答の計算結果を表示すると第5.5図～第5.25図のようになる。

第5.5図～第5.7図は完全分離と最大混合の場合の反応率の差が最も大きくなると考えられる（第5.27図参照）ダムケーラ数 $K=3$ 〔－〕の時の $1/2$ 次反応の2枚バドルに関する一例である。第5.5図はレイノルズ数と反応率の関係で点線はⅠ領域，実線はⅡ領域，1点鎖線はⅢ領域のモデルに関する計算値である。第5.6図は $N_{Re}=20, 50$ についてⅠ領域のモデル，第5.7図は $N_{Re}=50, 200, 10^3$ についてⅡ領域のモデルから得られる過渡応答を表示している。

第5.8図～第5.25図は§5.4の2次反応の実験と対応させるために， $K=5$ 〔－〕の時の2枚バドル，6枚タービン羽根，6枚バドルに関する計算値である。第5.8図は2枚バドル，第5.9図は6枚タービン羽根，第5.10図は6枚バドルについてレイノルズ数と反応率の関係を表示している。第5.11図，第5.12図はⅠ領域，第5.13図～第5.15図はⅡ領域のモデルを2枚バドルについて，第5.16図，第5.17図はⅠ領域，第5.18図～第5.20図はⅡ領域のモデルを6枚タービン羽根について，第5.21図，第5.22図はⅠ領域，第5.23図～第5.25図はⅡ領域のモデルを6枚バドルについて計算した過渡応答である。ここで，Ⅱ領域のモデルの計算は第4章と同様に押し出し流れのおくれ時間が比較的小さいので，各押し出し流れを10個の槽列モデルに置きかえて計算している。Ⅲ領域のモデルの過渡応答はⅡ領域のモデルの $N_{Re}=10^3$ にほぼ近い値を示すので省略している。

## § 5.4 2 次 反 応 の 実 験

### 5.4.1 反応速度定数の決定

2次反応の反応速度定数 $k$ を測定する場合，2成分の濃度をそれぞれ $C_A$ ， $C_B$ とすると，

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_AC_B \quad (5.48)$$

等モルで反応させる場合には，

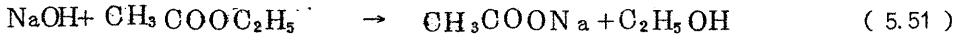
$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2 \quad (5.49)$$

$$\therefore 1/C_A = kt + 1/C_{A1} \quad (5.50)$$

となり，回分操作で反応の実験を行ない，短時間の間隔でサンプリングして定量分析し， $C_A$ の濃

度を求めて時間  $t$  と  $1/C_A$  の関係をグラフにプロットすることによってその勾配から反応速度定数  $k$  の値を求めることができる。

2次反応の反応物質について種々検討した結果、(5.51)式のような苛性ソーダ溶液と酢酸エチル溶液の不可逆2次反応が最も適していることがわかった。



試料を定量分析し、反応物質の濃度を求める場合、 $\text{NaOH}$ の濃度を  $C_A$ 、滴定用の  $\text{NaOH}$  を  $n_A$  規定ファクターを  $f_A$ 、その滴定量  $V_A$ 、サンプルの量を  $V_S$ 、反応を停止させるために用いる  $\text{HCl}$  を  $n_B$  規程、ファクターを  $f_B$ 、 $\text{HCl}$  の注入量を  $V_B$  とすると (5.52) 式が成り立つ。

$$V_A = \frac{V_B f_B n_B - V_S C_A}{f_A n_A} \quad (5.52)$$

したがって  $\text{NaOH}$  の濃度は、

$$C_A = \frac{V_B f_B n_B - V_A f_A n_A}{V_S} \quad (5.53)$$

となり、苛性ソーダ溶液と酢酸エチル溶液の反応における未反応物の苛性ソーダ溶液の濃度を (5.53) 式によって求めることができる。

次に、回分操作によって反応速度定数  $k$  を測定する場合、攪拌槽内は完全な乱流状態で第2章の混合特性で考えたような完全混合に近い状態で反応速度定数の測定を行わなければならない。本研究は  $N_{Re} = 20 \sim 10^4$  について研究しているため反応溶液の粘度  $\mu = 1 \sim 200$  について反応速度定数が一定であることが望ましい。第4章で述べたような反応物質には全く不活性な増粘剤を用いなければならない以外に増粘剤を用いても反応速度定数は一定でなければならない。

増粘剤として1次反応と同様なナトロゾールを用い、 $\mu = 1 \sim 200$  の粘度の下に第5.1表のような種々の温度で実験を行ない、5～10秒間隔でサンプリングし、苛性ソーダの未反応量  $C_A$  の定量分析を行なって  $1/C_A$  と時間の関係をプロットして反応速度定数の測定を行なった結果、増粘剤にはほとんど無関係に一定の値となり、反応温度によってのみ変化することがわかり、反応速度定数と絶対温度  $T$  との関係は (5.54) 式のように表わされることがわかった。

$$\log k = 11.041 - 2698/T \quad (5.54)$$

第 5.1 表 2 次反応の反応速度定数

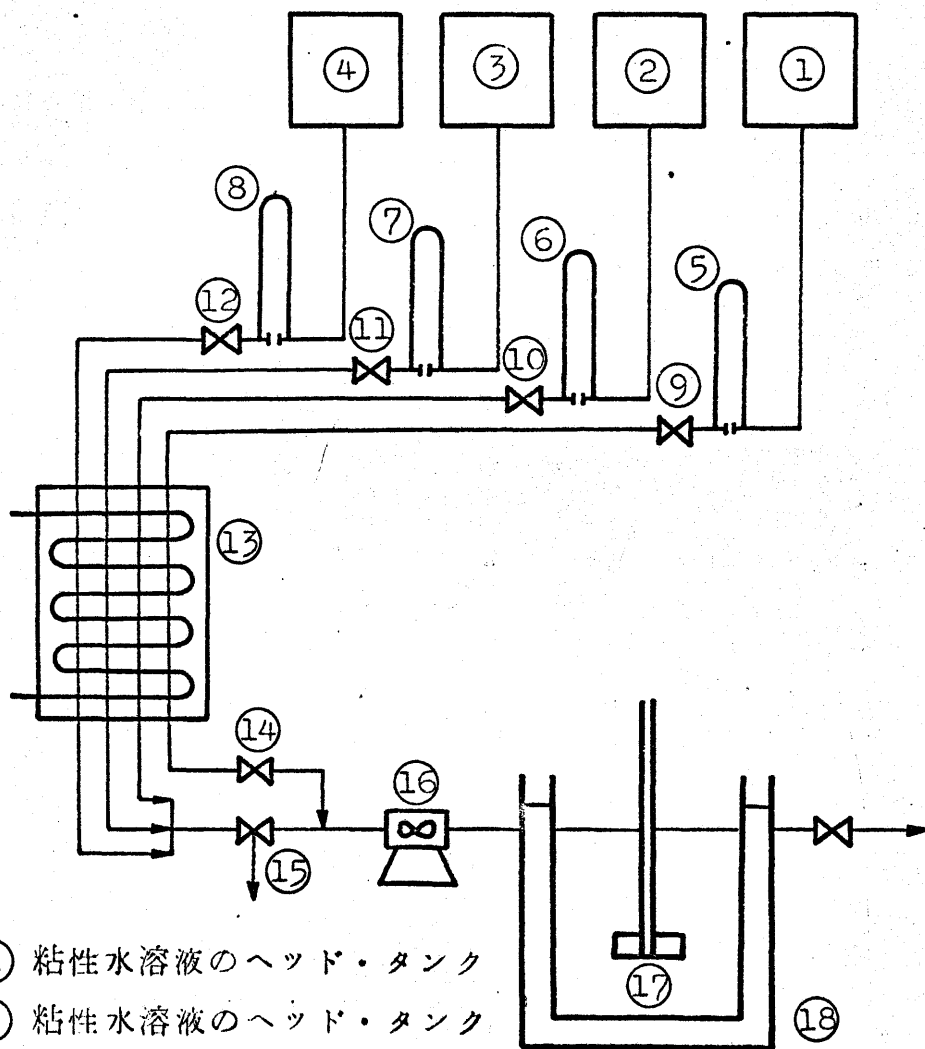
N	$\mu$	T	$1/T$	k	$\log k$
240 ~ 480	1	293. 1	0. 0034118	67. 7	1. 83059
240 ~ 480	46	293. 2	0. 0034106	68. 9	1. 83822
240 ~ 480	82	293. 2	0. 0034106	68. 2	1. 83378
240 ~ 480	1	303. 2	0. 003298	152	2. 18184
240 ~ 480	58	303. 3	0. 003297	137	2. 13672
240 ~ 480	94	303. 3	0. 003297	141	2. 14922
240 ~ 480	1	313. 2	0. 0031928	253	2. 40312
240 ~ 480	39	313. 3	0. 0031918	268	2. 42813
240 ~ 480	107	313. 4	0. 0031908	269	2. 42975
240 ~ 480	1	323. 2	0. 00309405	499	2. 69810
240 ~ 480	52	323. 2	0. 00309405	511	2. 70842
240 ~ 480	131	323. 3	0. 00309310	485	2. 68574
240 ~ 480	1	333. 2	0. 0030012	873	2. 94101
240 ~ 480	29	333. 4	0. 0029994	880	2. 94448
240 ~ 480	90	333. 4	0. 0029994	867	2. 93802

#### 5. 4. 2 過渡応答の実験装置および実験方法

連続操作による等温 2 次反応の実験によって反応率と過渡応答を検討する場合、反応槽の粘性水溶液を連続的に流入し、ある瞬間に反応物質をステップ状に流入する。次に、反応槽から流出する反応物質の反応率とステップ状に反応物質が流入されてから定常状態に到達するまでの流出液の過渡応答を求める。

回分操作による反応物質、反応速度、反応温度などを検討した結果、等温 2 次反応の実験として最も適当な反応系は酢酸エチルと  $\text{NaOH}$  の水溶液で増粘剤として反応物質に全く不活性なナトロゾールを用いればよいことがわかった。混合および 1 次反応の操作と同様に反応槽の見掛け上の滞留時間を 2.15 秒となるように反応物質の流入流量を  $4 \times 10^{-3} \text{ (l/sec)}$ 、反応温度を  $40 \text{ (}^\circ\text{C)}$ 、反応物質の初濃度を  $0.0874 \text{ (g-moles/l)}$  の等モル反応でダムケラ数  $K = k C_1 \theta = 5$  なる実験





- ① 粘性水溶液のヘッド・タンク
- ② 粘性水溶液のヘッド・タンク
- ③ さく酸エチル水溶液のヘッド・タンク
- ④ NaOH 水溶液のヘッド・タンク
- ⑤, ⑥, ⑦, ⑧ マノメータ
- ⑨, ⑩, ⑪, ⑫, ⑭ コック
- ⑬ 予熱器
- ⑮ 三方コック
- ⑯ マグネチック・スターラ
- ⑰ 反応槽
- ⑱ こう温槽

第 5.26 図 2 次反応の実験装置

条件で行なっている。実験装置は第 5.26 図に示している。実験に必要なナトロゾールによる粘性水溶液、酢酸エチル溶液、NaOH 水溶液を予め  $40^{\circ}\text{C}$  に加熱し、それぞれのヘッド・タンク①, ②に粘性水溶液, ③に酢酸エチル溶液, ④に NaOH 水溶液を入れて保温しておく。マノメータ⑤で流量  $4 \times 10^{-3} \text{ [l/sec]}$  に調節し、予熱器⑬で  $40^{\circ}\text{C}$  に調節して反応槽に粘性水溶液を連続的に供給する。一方反応槽への全流入量が  $4 \times 10^{-3} \text{ [l/sec]}$ , ③の酢酸エチル溶液と④の NaOH 水溶液の濃度が等モルの  $0.0874 \text{ [g-moles/l]}$  となるようにヘッド・タンク②, ③, ④をコック⑩, ⑪, ⑫で調節する。

それぞれの溶液を⑬の予熱器を通して三方コックより系外に流出させておく。反応槽はヘッド・タンク①の水溶液が  $0.86 \text{ [l]}$  になるように保っておく。ステップ状入力の実験開始と同時にコック⑭を止めて三方コック⑮から反応溶液が  $4 \times 10^{-3} \text{ [l/sec]}$  で流入するようにする。⑯のマグネティック・スターは反応槽の容積の 200 分の 1 の容積で粘性水溶液、酢酸エチル溶液、NaOH 水溶液が瞬間的に混合し、反応槽に反応物質の初濃度が  $0.0874 \text{ [g-moles/l]}$  でステップ状の入力として流入されるようにしている。そして、反応槽の流出濃度を最初の約 5 分間は 20 秒間、それ以後は 40 秒間でサンプリングして定量分析している。実際には、マグネティック・スターによって幾分反応が進むと考えられ、反応槽の手前で常に流入濃度を検出し流入濃度が  $0.0874 \text{ [g-moles/l]}$  になるように調節している。サンプリングによる定量分析の方法は、注射器によって約  $5 \times 10^{-3} \text{ [l]}$  取り出し、 $1/20$  規定の塩酸  $10^{-2} \text{ [l]}$  を入れたフラスコに入れて両者をよく混合することによってアルカリは中和され、反応は停止する。次に、アルカリの初濃度を求めるためにサンプリングした量を正確に秤量し、フェノール・フタレインを指示薬として  $1/20$  規定の NaOH によって滴定する。なお、反応槽は恒温槽によって  $40^{\circ}\text{C}$  に保つようにしている。

## § 5.5 非線形反応に関するモデルの適用性と考察

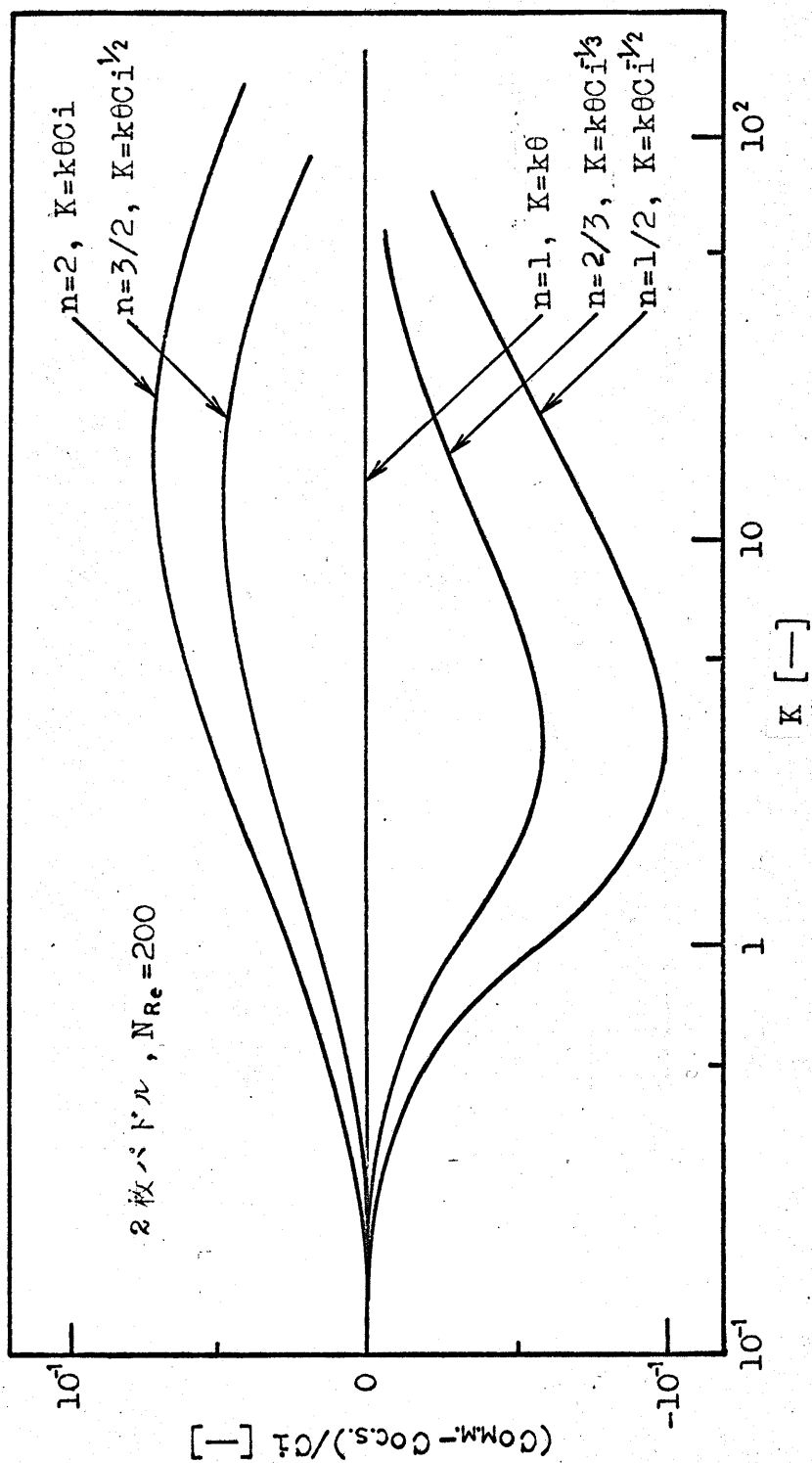
非線形反応の解析は線形反応と異なって完全分離と最大混合の 2 つの理想化された概念のもとに行なうようになる。第 5.5 図の 2 枚バドル、 $1/2$  次反応では両者の反応率が低レイノルズ数からレイノルズ数が増加するにつれて増加し、 $N_{Re} = 200 \sim 300$  で最大となり、さらにレイノルズ数が増加すると反応率は逆に減少する。すなわち、高レイノルズ数のように乱流状態が支配的な混合作用となるよりもレイノルズ数の低い層流状態が支配的な混合作用の方が反応率が高くなることを表わしている。しかしながら、 $N_{Re} < 200$  では 1 次反応の場合と同様に死空間領域が発達して有効容積が急激に減少するため反応率が減少する。ステップ状の入力による過渡応答について考えると、第 5.6 図は階段状の立ち上がりを示し最初の 1 段までの横軸の値はステップ状に流入した反応物質が押し出し流れの領域の半分を通過して流出するおくれ時間であり、第 3 章の滞留時間分布の時間  $\phi_L$  に等しく、その後

は等間隔の時間、すなわち押し出し流れの領域を循環する時間 $\phi_L$ に等しい。完全分離と最大混合の場合ともに階段状ではあるが、 $\phi \div 0.5$ まで急激に立ち上がり、その後は徐々に増加して $\phi \div 1$ で一定の値になるほぼ同じ傾向の増加曲線となる。

第5.8図～第5.25図の2次反応について考えてみると $1/2$ 次反応とは逆に最大混合よりも完全分離の反応率の方が高い。一例として2枚バドル、 $N_{Re}=200$ に関する完全分離と最大混合の反応率の差 $(C_{O.M.M}-C_{O.C.S})/C_i$ とダムケーラ数 $K$ との関係を種々の反応次数について計算すると第5.27図のような関係を得る。両者の反応率が全く一致する1次反応を中心として反応次数が大きくなるにしたがって $(C_{O.M.M}-C_{O.C.S})/C_i$ の値は大きくなり、 $K \div 20$ で $1/2$ 次反応、2次反応ともに最大となる。逆に、1次反応よりも反応次数が小さくなると $C_{O.C.S}/C_i$ の値の方が $C_{O.M.M}/C_i$ の値よりも大きくなり、反応次数が小さくなるにしたがって $(C_{O.M.M}-C_{O.C.S})/C_i$ の値は小さくなって $K \div 0.3$ で $2/3$ 次反応、 $1/2$ 次反応ともに最小となる。第5.8図～第5.10図からわかるように完全分離と最大混合の反応率はレイノルズ数が増加するにつれて増加し、 $N_{Re}=200 \sim 300$ で最大となる。2次反応の過渡応答の実験値と対比して考えると、2枚バドルの実験値は完全分離と最大混合の間に入る。 $N_{Re}=20 \sim 50$ ではⅠ領域のモデルを完全分離として計算した値に近づき、 $N_{Re} \geq 2 \times 10^3$ ではⅢ領域のモデルを最大混合として計算した値に近づくことがわかる。したがって、低レイノルズ数ではⅠ領域のモデルを完全分離、高レイノルズ数域ではⅢ領域のモデルを最大混合と考えて表示することができるだろう。

6枚タービン羽根、6枚バドルについては、2枚バドルの反応率とほぼ同じ傾向を示すが、2枚バドルよりも混合作用が大きいため全体的に低レイノルズ数の方向に少しずらした傾向となる。 $N_{Re} \leq 200$ では有効容積の影響などから反応率は6枚バドル、6枚タービン羽根、2枚バドルの順で2枚バドルが最も小さくなっているが、 $N_{Re} > 200$ では逆に2枚バドル、6枚タービン羽根、6枚バドルの順に小さくなり、高レイノルズ数域では羽根の種類に関係なく反応率は一致することがわかる。

第5.11図～第5.25図の過渡応答について考えてみると、Ⅰ領域のモデルは階段状ではあるが、完全分離と最大混合の場合ともにほぼ同じ傾向で増加し、 $\phi \div 1$ までは急激に立ち上がり、 $\phi > 1$ では徐々に増加して $\phi \div 2$ で一定の値に近づく。実験値はばらついてはいるが、これを階段状の応答と考えるよりも実験誤差と考えるべきだろう。実験値は完全分離と最大混合の間に入る過渡応答を示し、反応率に関するモデルの計算値と実験値の間にほぼ同じ傾向の過渡応答となることがわかる。



第 5.27 図 ダムケラー数と  $(COM.M.-COC.S.)/C_i$  の関係

## § 5.6 結 言

マイクロ混合が全く起らない完全分離と最大に起る最大混合の両極限における反応率と過渡応答を $1/2$ 次反応と2次反応について計算すると、第5.5図～第5.25図のようになる。 $1/2$ 次反応は完全分離よりも最大混合の反応率の方が大きくなるのに対して2次反応では逆に最大混合よりも完全分離の反応率の方が大きくなる。過渡応答については $1/2$ 次反応、2次反応ともに最初急激に立ち上がるが、その後は徐々に増加する増加曲線となる。第5.27図は反応次数による完全分離と最大混合の反応率の差異について総括して示している。 $(C_{O.M.M.}-C_{O.C.S.})/C_i$ と $K$ の関係は1次反応を中心として反応次数が大きくなるにしたがって $(C_{O.M.M.}-C_{O.C.S.})/C_i$ の値は大きくなり、 $11/2$ 次、2次反応ともに $K \doteq 20$ で最大となる。逆に、1次反応よりも反応次数が小さくなると $(C_{O.M.M.}-C_{O.C.S.})/C_i$ の値は小さくなり、 $2/3$ 次、 $1/2$ 次反応ともに $K \doteq 3$ で最小となることがわかる。

次に、非線形反応におけるモデルの検証と非線形反応を一義的に表示するモデルを作製するために有用な研究として2次反応を例にステップ状の入力による過渡応答の実験を行ない、モデルの計算値と対比することによってマイクロ混合の影響について考察した実験は第5.26図に示すような実験装置で苛性ソーダと酢酸エチルのケン化反応で行ない、増粘剤は混合および1次反応と同様なナトロゾールを用いた。検出方法は短時間の間隔でサンプリングし、定量分析する方法で行ない種々検討した結果かなり精度の高い結果が得られることがわかった。実験値は反応率、過渡応答ともにモデルの完全分離と最大混合の計算値の間に入り、低レイノルズ数ではI領域のモデルを完全分離、高レイノルズ数ではIII領域のモデルを最大混合について計算した値にほぼ近づくが、その間のレイノルズ数の範囲では完全分離と最大混合の値の間に入ることがわかる。したがって、本章における苛性ソーダと酢酸エチルのケン化2次反応の場合には、低レイノルズ数域ではマイクロ混合がほとんど起らないが、高レイノルズ数域ではマイクロ混合が最大に起り、それらの間のレイノルズ数域では完全分離と最大混合がある割合で関係していることが予想される。

## § 5.6 結 言

マイクロ混合が全く起らない完全分離と最大に起る最大混合の両極限における反応率と過渡応答を $1/2$ 次反応と2次反応について計算すると、第5.5図～第5.25図のようになる。 $1/2$ 次反応は完全分離よりも最大混合の反応率の方が大きくなるのに対して2次反応では逆に最大混合よりも完全分離の反応率の方が大きくなる。過渡応答については $1/2$ 次反応、2次反応ともに最初急激に立ち上がるが、その後は徐々に増加する増加曲線となる。第5.27図は反応次数による完全分離と最大混合の反応率の差異について総括して示している。 $(C_{O.M.M.}-C_{O.C.S.})/C_i$ と $K$ の関係は1次反応を中心として反応次数が大きくなるにしたがって $(C_{O.M.M.}-C_{O.C.S.})/C_i$ の値は大きくなり、 $1/2$ 次、2次反応ともに $K \doteq 20$ で最大となる。逆に、1次反応よりも反応次数が小さくなると $(C_{O.M.M.}-C_{O.C.S.})/C_i$ の値は小さくなり、 $2/3$ 次、 $1/2$ 次反応ともに $K \doteq 3$ で最小となることがわかる。

次に、非線形反応におけるモデルの検証と非線形反応を一義的に表示するモデルを作製するために有用な研究として2次反応を例にステップ状の入力による過渡応答の実験を行ない、モデルの計算値と対比することによってマイクロ混合の影響について考察した実験は第5.26図に示すような実験装置で苛性ソーダと酢酸エチルのケン化反応で行ない、増粘剤は混合および1次反応と同様なナトロゾールを用いた。検出方法は短時間の間隔でサンプリングし、定量分析する方法で行ない種々検討した結果かなり精度の高い結果が得られることがわかった。実験値は反応率、過渡応答ともにモデルの完全分離と最大混合の計算値の間に入り、低レイノルズ数ではⅠ領域のモデルを完全分離、高レイノルズ数ではⅢ領域のモデルを最大混合について計算した値にほぼ近づくが、その間のレイノルズ数の範囲では完全分離と最大混合の値の間に入ることがわかる。したがって、本章における苛性ソーダと酢酸エチルのケン化2次反応の場合には、低レイノルズ数域ではマイクロ混合がほとんど起らないが、高レイノルズ数域ではマイクロ混合が最大に起り、それらの間のレイノルズ数域では完全分離と最大混合がある割合で関係していることが予想される。

## 第 5 章 使 用 記 号

$C_A$	A成分あるいはNaOHの濃度	[g-moles/l]
$C_B$	B成分の濃度	[g-moles/l]
$C_i, C_o$	流入, 流出流の濃度	[g-moles/l]
$C_{Ai}$	A成分の初期濃度	[g-moles/l]
$C_A(t)$	$\alpha = 0$ の時の濃度	[g-moles/l]
$C(\alpha), C(\alpha, t),$ $C(\lambda), C(\lambda, t)$	$\alpha, \lambda$ に関する濃度	[g-moles/l]
$E(\alpha), E(\lambda)$	$\alpha, \lambda$ に関する滞留時間分布	[sec <sup>-1</sup> ]
$F_o$	流入流量	[l/sec]
$F(\alpha)$	$= \int_0^\alpha E(\alpha) d\alpha$	[-]
$F(\lambda)$	$= \int_0^\lambda E(\lambda) d\lambda$	[-]
$f_A, f_B$	NaOH, HCl のファクター	[-]
$J$	分散の度合	[-]
$K$	ダムケーラ数	[-]
$k$	n 次反応の反応速度定数	[(l/g-moles) <sup>n-1</sup> ·sec <sup>-1</sup> ]
$N$	羽根の回転数	[min <sup>-1</sup> ]
$N_{Re}$	レイノルズ数	[-]
$n$	反応次数	[-]
$n_A, n_B$	NaOH, HCl の規定数	
$R(c)$	反応速度	
$T$	絶対温度	[°K]
$t$	時間	[sec]
$V$	反応槽の容積	[l]
$V_s$	採取量	[l]
$V_A, V_B$	NaOH, HCl の滴定量	[l]
$\alpha$	年令	[sec]
$\alpha_P$	流塊内の分子の平均年令	[sec]
$\bar{\alpha}$	槽内のあらゆる分子の平均年令	[sec]

$\mu$	粘度	[c.P.]
$\sigma$	年令の分散	[sec <sup>2</sup> ]
$\sigma_P$	流塊の平均年令の分散	[sec <sup>2</sup> ]
$\tau$	一定値	[sec]



## 第 5 章 引 用 文 献

- 1 Danckwerts, P. : Chem. Eng. Sci., 2, 1 (1953)
- 2 市川, 山崎, 平塚, 福住 : 化学工学協会第 5 回総合シンポジウム要旨集, P. 85 ( 1966 )
- 3 原田 : 京都大学学位論文 ( 1965 )
- 4 高松, 長谷川, 山口, 北川 : 化学工学協会第 33 年会要旨集第 2 分冊, P. 182 ( 1968 )
- 5 高松, 長谷川, 沢田, 出雲崎 : 化学工学協会第 33 年会要旨集第 2 分冊,  
P. 185 ( 1968 )
- 6 高松, 沢田, 長谷川, 山口, 北川 : 制御工学, 13, 103 ( 1959 )
- 7 Worrell, G. & Engleton, L. : Can. J. Chem. Eng., 42,  
254 ( 1964 )
- 8 Zwietering, Th. N. : Chem. Eng. Sci., 11, 1 ( 1959 )

## 第6章 攪拌槽による非等温反応の静特性および動特性

### § 6.1 緒 言

第5章では等温反応における非線形反応について完全分離と最大混合の両極限のもとにモデルの解析を行ない、2次反応、2枚パドルを例に静特性および動特性の立場からモデルの適用性について実験的検証を行なった。等温反応における過渡応答は単調増加曲線となるが、非等温反応の場合には温度が関係するため等温反応の場合とは異なってもっと複雑な応答曲線となり、1次反応でもミクロ混合の影響を考えなければならなくなる。

本章では反応操作中に温度が変化する断熱反応について発熱反応の場合を例に種々の反応次数についてモデルの解析を行ない、発熱2次反応の過渡応答の実験によってモデルの適用性とミクロ混合の影響について論ずる。実験に用いている反応系については個々の反応物質の濃度は容易に知ることができるが、反応物質のステップ状の変化に対する過渡応答を求める場合には各時間ごとに反応進行中の流出溶液の濃度を測定しなければならない。ここでは流出溶液を化学分析する代りに温度を測定することによって溶液の濃度を推算する比較的容易な方法を提出して濃度測定を行なっている。発熱反応を伴う反応操作では反応槽の安定、不安定の問題が起る<sup>3,4,5,9,10</sup>。種々のレイノルズ数について安定、不安定に関して解析し、完全混合と押し出し流れの場合と比較している。次に、最適操作に関する一考察として反応槽を実際に設計する場合にどのようにすれば最も経済的に高反応率を得ることができるかについて考察を行なっている。

### § 6.2 非等温反応の静特性および動特性

#### 6.2.1 モデルの解析

##### (1) 基礎理論式

第5章では等温反応における種々の反応次数についてモデルの解析を行なったが、ここでは非等温反応として断熱反応について行なう。非線形反応の場合にはミクロ混合が影響するために等温反応の場合と同様にミクロ混合が全く起らない場合の完全分離と最大に起る場合の最大混合の両極限について考えてみる。反応槽内における熱と物質の挙動は全く等しい。すなわち、槽内の濃度分布と温度分布の状態が等しいとする。

(i) 完全分離の場合

濃度に関しては

$$\frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial t} + \frac{\partial C(\alpha, t)}{\partial \alpha} + R(C, T) = 0 \quad (6.1)$$

温度に関しては、反応熱( $\Delta H$ ) (発熱の場合( $\Delta H < 0$ ), 吸熱の場合( $\Delta H > 0$ )), 比熱 $C_P$ , 密度 $\rho$ とおくと

$$\frac{\partial T(\alpha, t)}{\partial t} + \frac{\partial T(\alpha, t)}{\partial \alpha} + \frac{(\Delta H)}{C_P \rho} R(C, T) = 0 \quad (6.2)$$

初期条件,

$$C(\alpha, 0) = C_i(\alpha) \quad (6.3)$$

$$T(\alpha, 0) = T_i(\alpha) \quad (6.4)$$

境界条件,

$$C(0, t) = C_b(t) \quad (6.5)$$

$$T(0, t) = T_b(t) \quad (6.6)$$

となり、槽からの流出溶液の濃度 $C_0(t)$ および温度 $T_0(t)$ は、

$$C_0(t) = \int_0^\infty C(\alpha, t) E(\alpha) d\alpha \quad (6.7)$$

$$T_0(t) = \int_0^\infty T(\alpha, t) E(\alpha) d\alpha \quad (6.8)$$

となる。(6.1), (6.2)式は $t = \alpha + \tau$  ( $\tau$ は一定値)の特性曲線にしたがう常微分方程式となる。したがって、断熱反応における完全分離の場合に流入溶液の濃度と温度の変化に対する流出溶液の濃度と温度の時間的变化は、(6.1), (6.2)式と初期条件の(6.3), (6.4)式, 境界条件の(6.5), (6.6)式から $C(\alpha, t)$ ,  $T(\alpha, t)$ を求め、滞留時間分布 $E(\alpha)$ がわかれば、(6.7), (6.8)式から数値解析することができる。

(ii) 最大混合の場合

濃度に関しては

$$\frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial t} - \frac{\partial C(\lambda, t)}{\partial \lambda} - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} \{ C_i(t) - C(\lambda, t) \} + R(C, T) = 0 \quad ((6.9))$$

温度に関しては

$$\frac{\partial T(\lambda, t)}{\partial t} - \frac{\partial T(\lambda, t)}{\partial \lambda} - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} \left\{ T_i(t) - T(\lambda, t) \right\} + \frac{(\Delta H)}{C_P \rho} R(C, T) = 0 \quad (6.10)$$

$$\text{初期条件} \quad C(\lambda, 0) = C_i(\lambda) \quad (6.11)$$

$$T(\lambda, 0) = T_i(\lambda) \quad (6.12)$$

$$\text{境界条件} \quad \left( \frac{\partial C}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=\infty} = 0 \quad (6.13)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} = 0 \quad (6.14)$$

となり、槽からの流出溶液の濃度  $C_o(t)$  および温度  $T_o(t)$  は

$$C_o(t) = C(0, t) \quad (6.15)$$

$$T_o(t) = T(0, t) \quad (6.16)$$

となる。(6.9), (6.10) 式は  $t = \tau - \lambda$  ( $\tau$  は一定値) の特性曲線にしたがう常微分方程式となる。したがって、断熱反応における最大混合の場合に流入溶液の濃度と温度の変化に対する流出溶液の濃度と温度の時間的变化は、(6.9), (6.10) 式と初期条件の(6.11), (6.12) 式、境界条件の(6.13), (6.14) 式のもとに数値解析して求めることができる。

## (2) モデルの解析結果

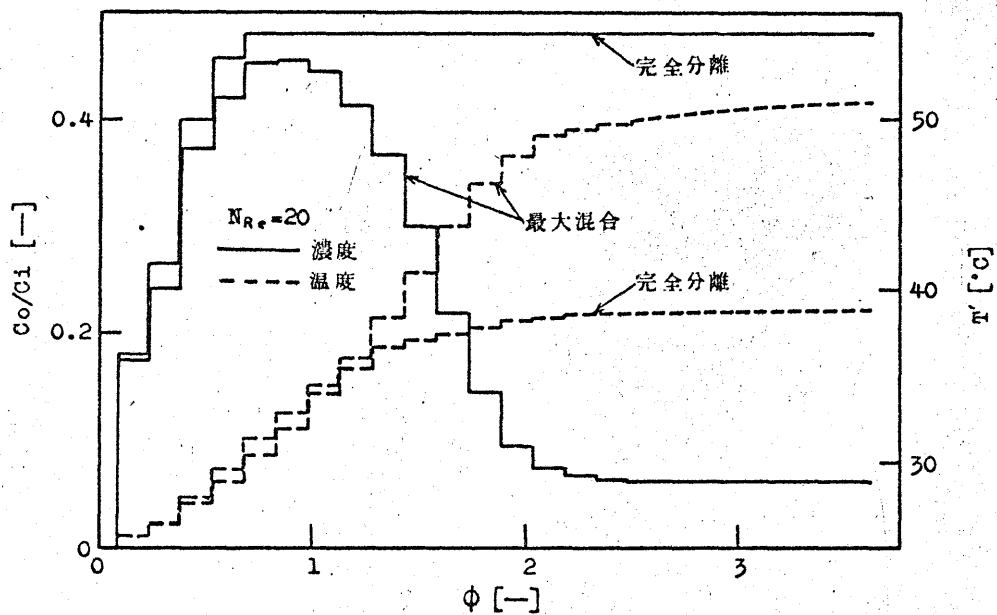
提出したモデル<sup>6,7,8)</sup>の滞留時間分布を用いると(1)の諸式から断熱反応における流入溶液の濃度のステップ状の変化に対する流出溶液の濃度、温度の時間的变化を求めることができる。さて  $n$  次反応について考えてみると、反応速度は一般に次式のように表わされる。

$$R(C, T) = k C^n \quad (6.17)$$

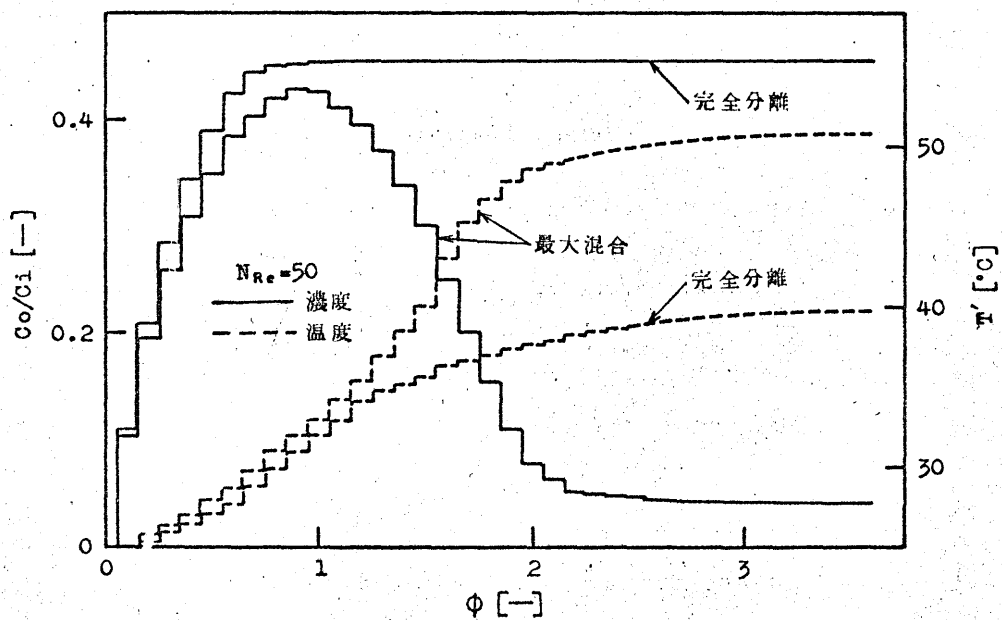
$$= Z \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) C^n \quad (6.18)$$

ここで、 $Z$  は反応速度の頻度因子、 $E$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

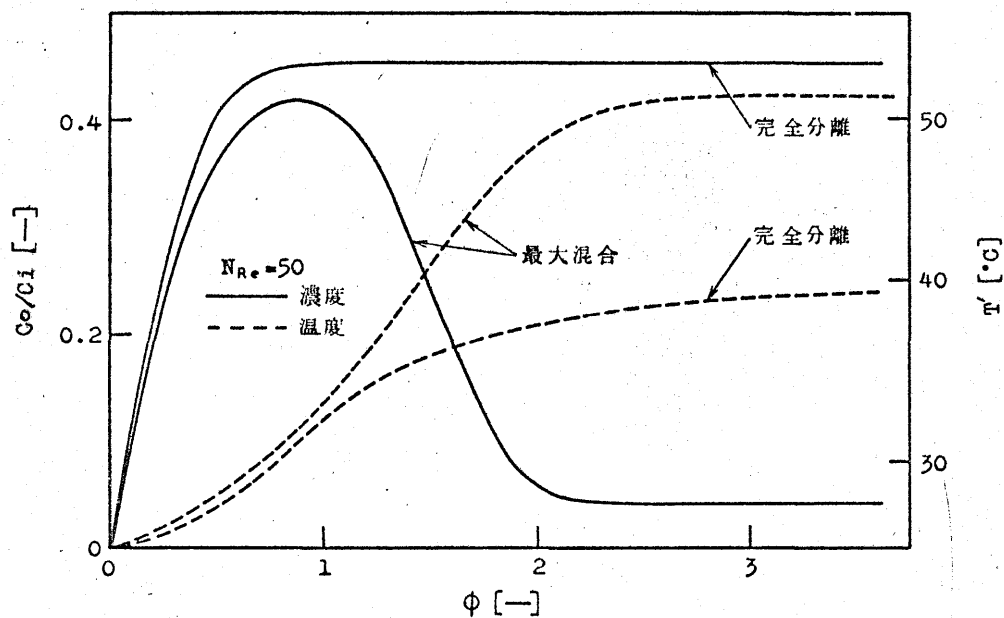
(6.18) 式にしたがって種々の反応次数の発熱反応について過渡応答を計算すると第 6.1 図～第 6.15 図のようになる。第 6.1 図～第 6.5 図は  $1/2$  次反応、2 枚パドルの例で  $Z = 3.000 \times 10^{10}$  [(g-moles/l)<sup>1/2</sup> · sec<sup>-1</sup>],  $E = 1.828 \times 10^4$  [cal/g-mole],  $(-\Delta H) = 1.370 \times 10^5$  [cal/g-mole],  $C_i = 0.2$  [g-moles/l],  $T_i = 298.2$  (°K) につい



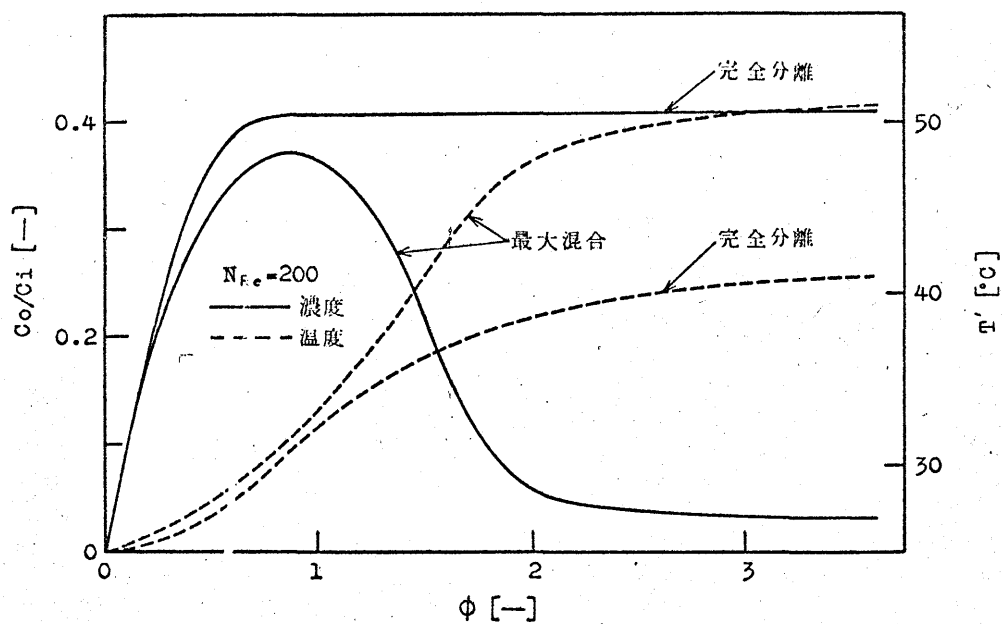
第6.1図 過渡応答に関するI領域のモデルの計算値 ( $1/2$  次反応)



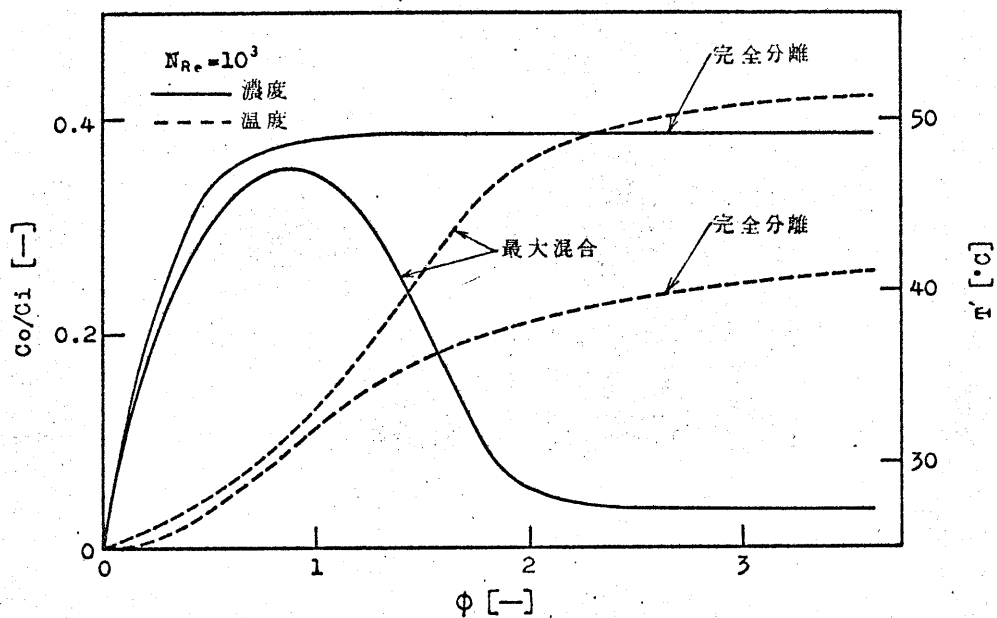
第6.2図 過渡応答に関するI領域のモデルの計算値 ( $1/2$  次反応)



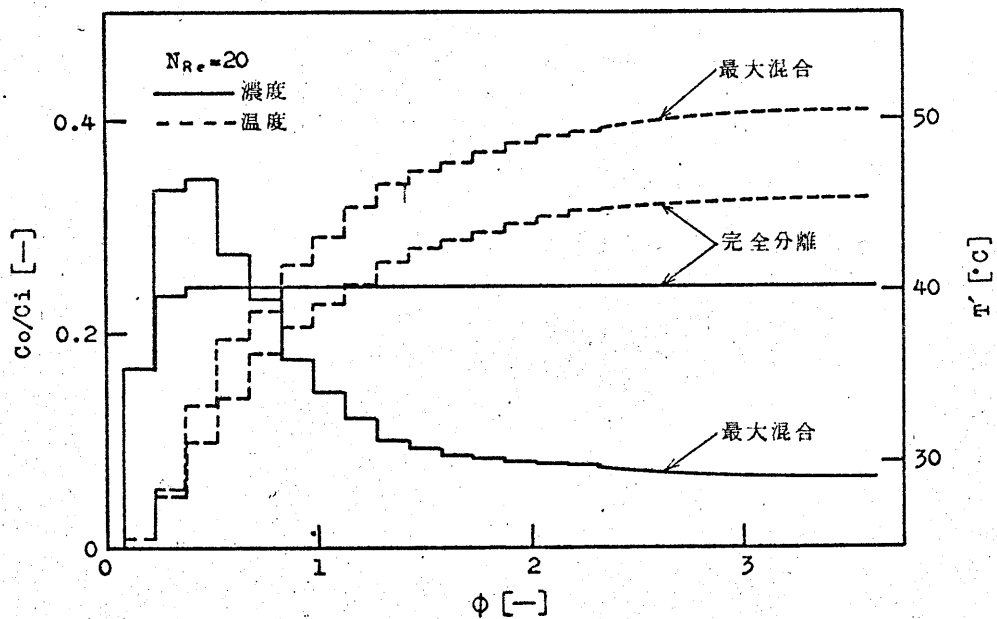
第 6.3 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値 ( $1/2$  次反応)



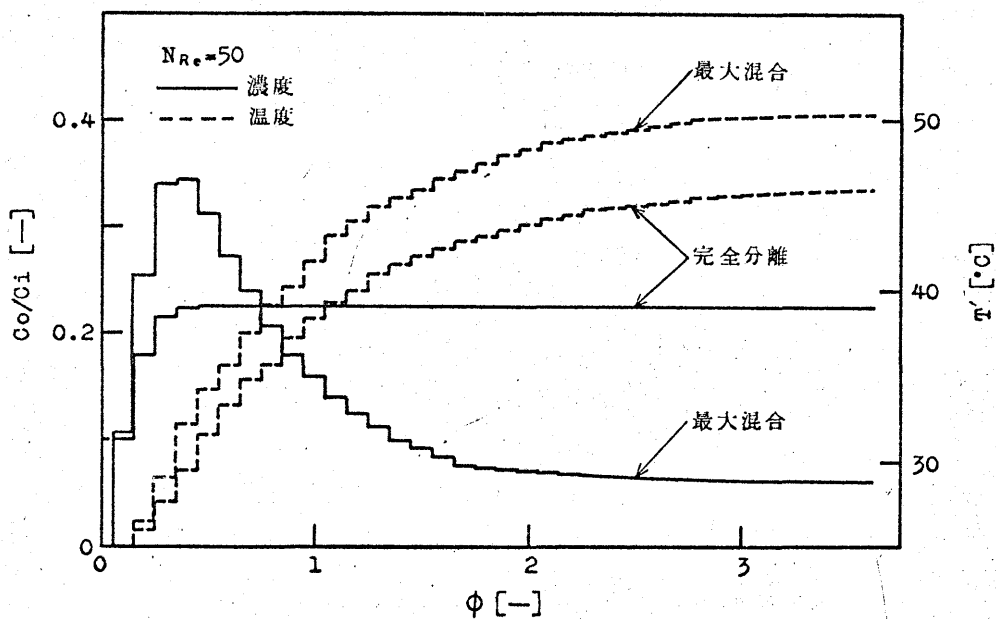
第 6.4 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値 ( $1/2$  次反応)



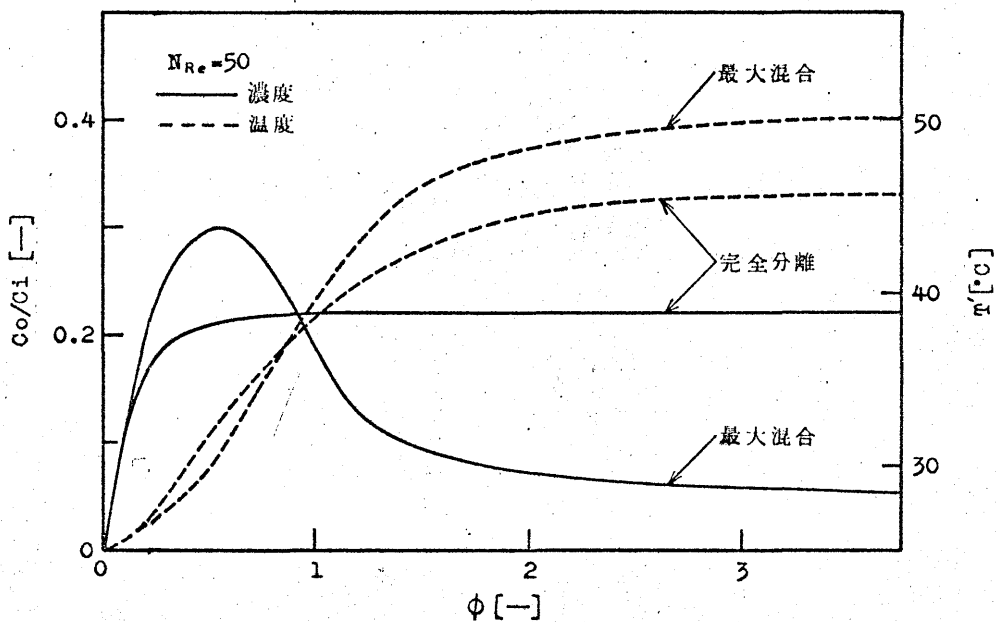
第 6.5 図 過渡応答に関するⅡ領域のモデルの計算値 ( $1/2$  次反応)



第 6.6 図 過渡応答に関するⅠ領域のモデルの計算値 (1 次反応)

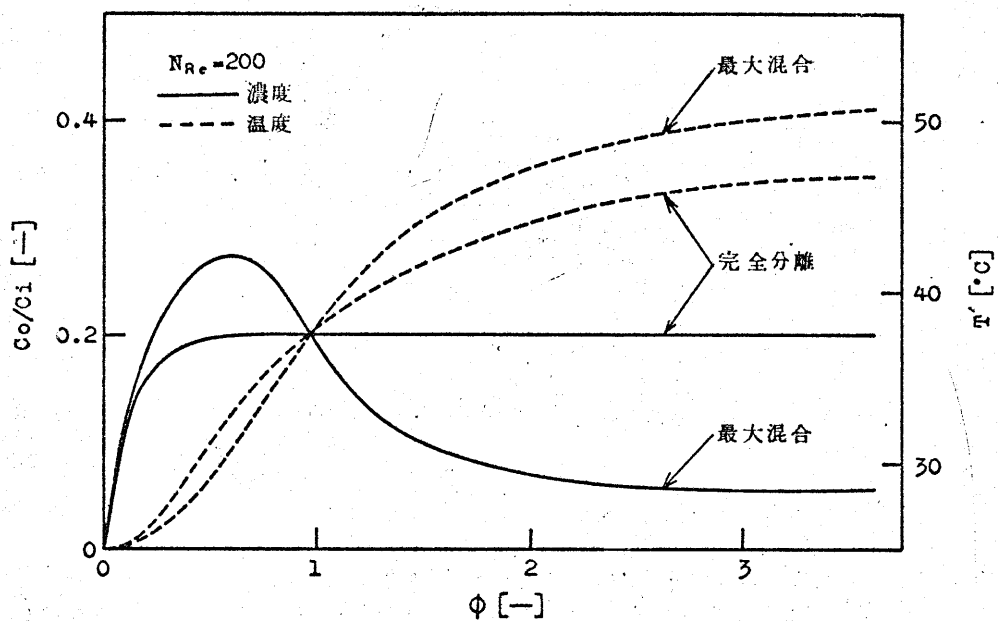


第6.7図 過渡応答に関するⅠ領域のモデルの計算値（1次反応）

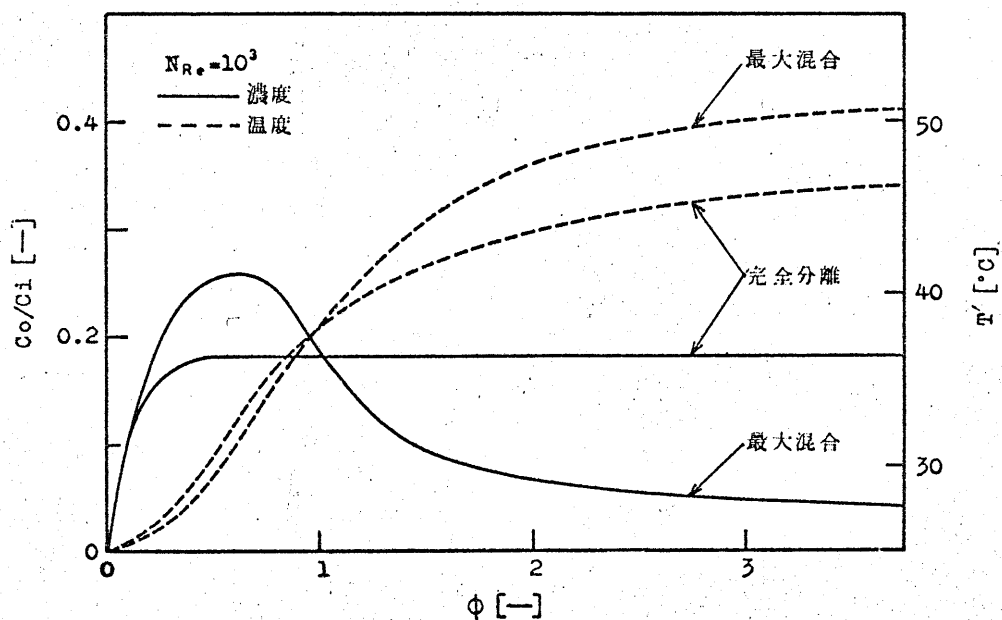


第6.8図 過渡応答に関するⅡ領域のモデルの計算値（1次反応）

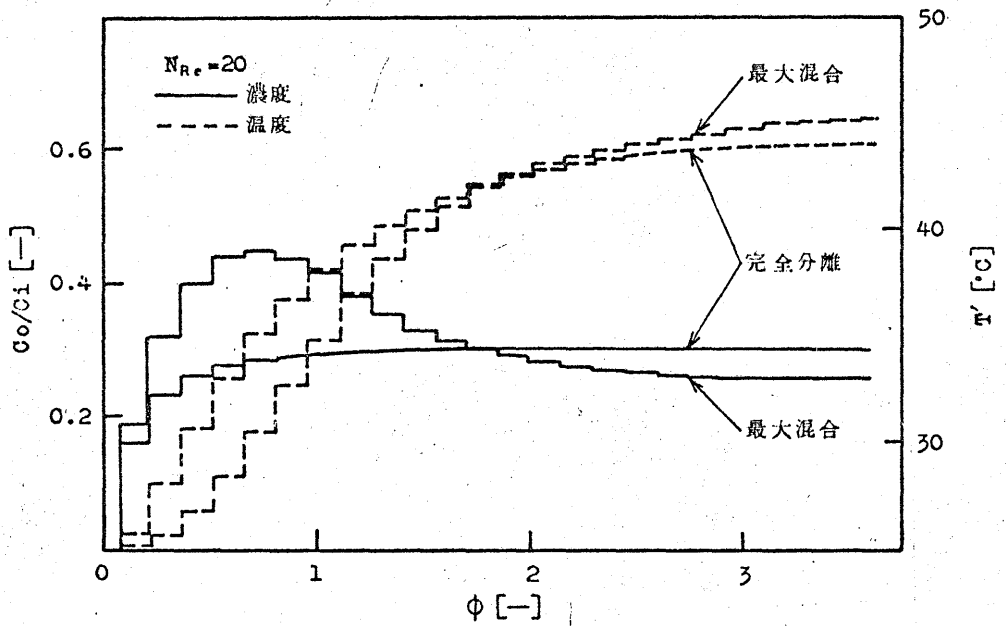




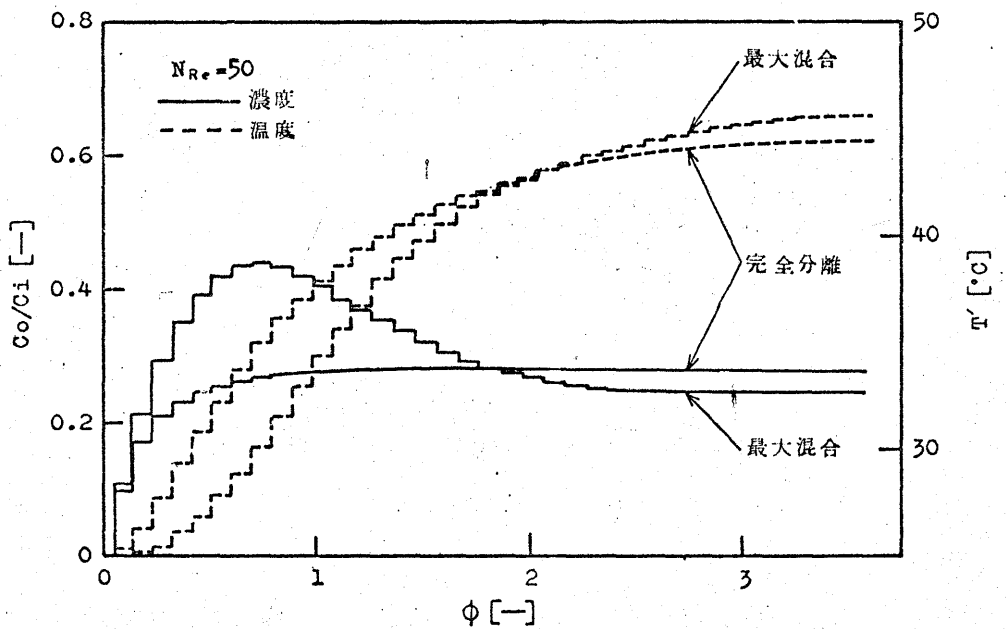
第 6.9 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値 (1 次反応)



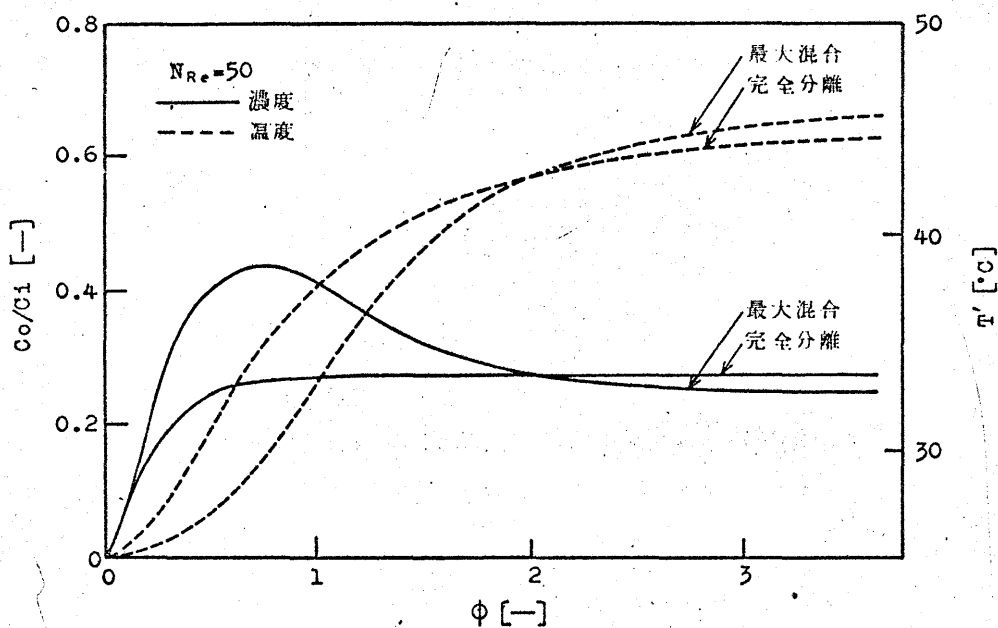
第 6.10 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値 (1 次反応)



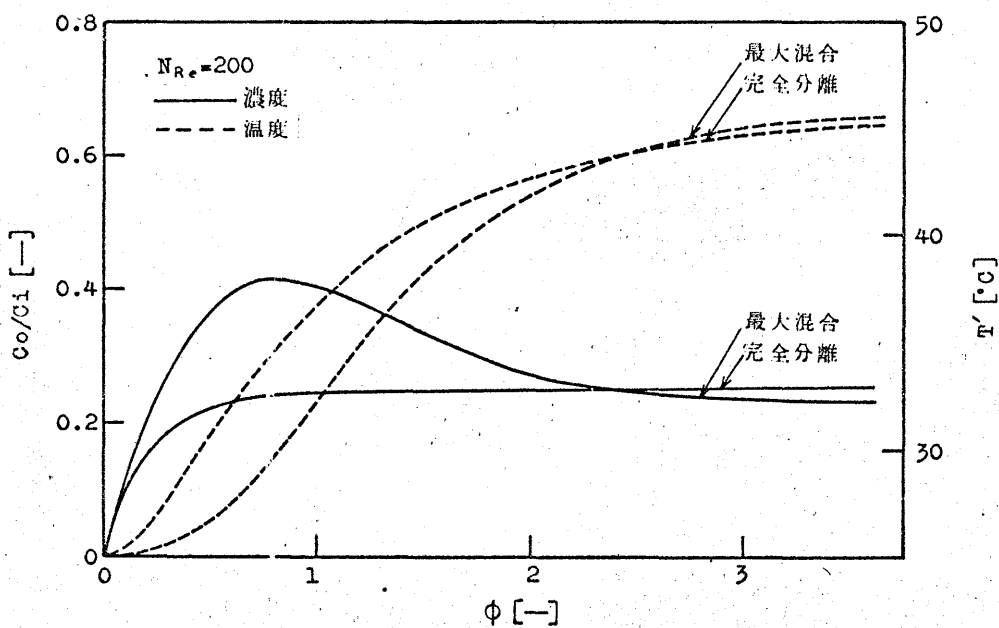
第 6.11 図 過渡応答に関する I 領域のモデルの計算値 (2 次反応)



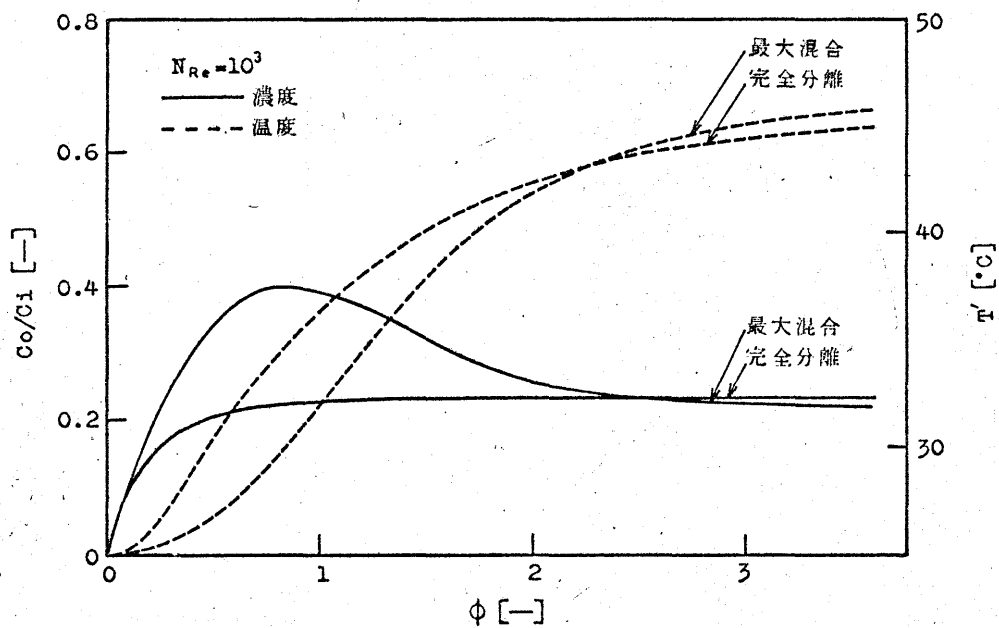
第 6.12 図 過渡応答に関する I 領域のモデルの計算値 (2 次反応)



第 6.13 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値 (2 次反応)



第 6.14 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値 (2 次反応)



第 6.15 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値 (2 次反応)

て計算している。第 6.6 図～第 6.10 図は 1 次反応，2 枚パドルの例で  $Z = 2.000 \times 10^{11} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$   $E = 1.828 \times 10^4 \text{ [cal/g-mole]}$ ， $(- \Delta H) = 1.370 \times 10^5 \text{ [cal/g-mole]}$   $C_i = 0.2 \text{ [g-moles/l]}$ ， $T_i = 298.2 \text{ [}^\circ\text{K]}$  について計算している。第 6.11 図～第 6.15 図は 2 次反応，2 枚パドルの例であるが，6.2.2 の断熱 2 次反応の実験値と対比させるために次のような値で計算している。すなわち，チオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応は次式のように表わされる。



反応速度は

$$R(C_A, T) = k \cdot C_A (\alpha_S C_A) \quad (6.20)$$

$$= Z \cdot \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \cdot \alpha_S C_A^2 \quad (6.21)$$

と表わされる。ここで  $\alpha_S$  は化学量論比である。回分操作でチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応の実験を行なったところ  $\alpha_S = 1.96 \text{ [-]}$ ， $Z = 6.853 \times 10^{11} \text{ [l/g-mole} \cdot \text{sec]}$ ， $E = 1.828 \times 10^4 \text{ [cal/g-mole]}$ ， $(- \Delta H) = 1.370 \times 10^5 \text{ [cal/g-mole]}$  となることがわかるので，これらの値と  $C_{A_i} = 0.2 \text{ [g-moles/l]}$ ， $T_i = 298.2 \text{ [}^\circ\text{K]}$  について 2 次反応の計算を行なっている。

等温反応の場合と同様に I 領域のモデルでは  $N_{Re} = 20, 50$ ，II 領域のモデルでは  $N_{Re} = 50, 200, 10^3$  について完全分離と最大混合の場合の過渡応答を表示している。温度の時間的变化について考えると，各反応次数ともレイノルズ数には関係なく完全分離と最大混合の温度は初期温度  $298.2 \text{ [}^\circ\text{K]}$  から増加して大体  $\phi \doteq 2$  で一定値に近づく増加曲線となることがわかる。一方，流入溶液の濃度のステップ状の変化に対する流出溶液の濃度の時間的变化について考えると，用いている物性値が異なるために反応次数によってかなりの差異は認められるが，ほぼ同じ傾向を示す。完全分離の場合には  $\phi = 0.8 \sim 1.0$  までは急激に増加し，その後は一定値に近づいているのに対して最大混合の場合には急激な立ち上がりを示すが， $\phi = 0.8 \sim 1.0$  で最大となってから急激に減少して  $\phi \doteq 2$  で一定値に近づく曲線となる。

反応槽の流入溶液の濃度がステップ状に変化した場合，流入溶液が槽内の溶液と混合するために流入溶液の濃度は減少して反応しないまま流出するので，ある時間までは流入濃度に対する流出濃度は時間とともに非常に増加するが，その後は徐々に反応が進行するようになる。最大混合では発熱反応のために溶液の温度が増加するので反応速度も増加し，ある時間後には反応しないまま流出す

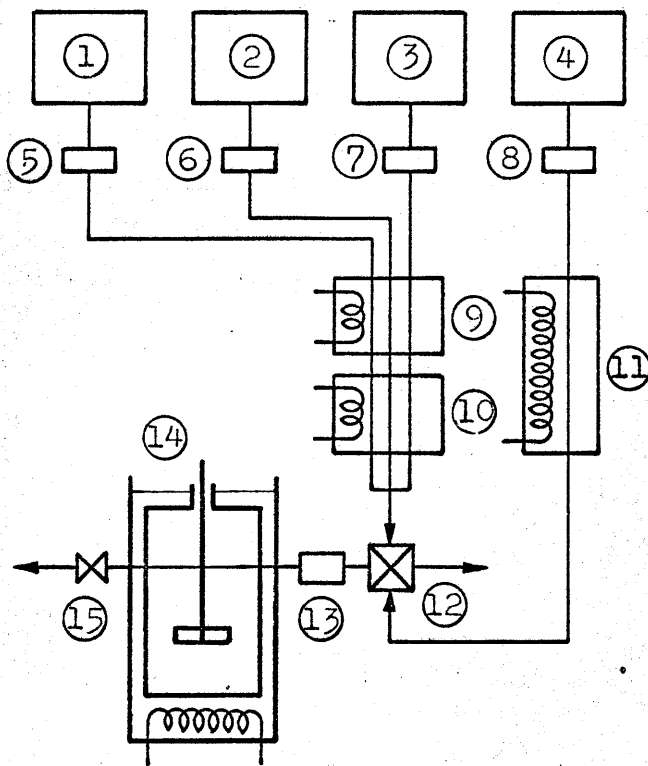
る溶液の濃度は減少して一定値に達するのに対して $\phi \div 2$ 以上で徐々に減少するモデルの残余濃度曲線を用いて完全分離の過渡応答を考えると、 $\phi \div 2$ までは急激に増加してその後一定の値に近づく増加曲線となることがわかる。等温反応の場合と同様に低レイノルズ数域におけるⅠ領域のモデルの温度と流出濃度は階段状の立ち上がりを示す。最初の1段はステップ状の入力が押し出し流れの領域の半分を通過して流出するおくれ時間によるものであり、その後の等間隔の時間は押し出し流れの領域を循環する時間である。Ⅱ領域のモデルについては2つの押し出し流れの領域をそれぞれ10個の槽列モデルに置きかえて計算している。

## 6.2.2 断熱2次反応の実験装置および実験方法

断熱2次反応の過渡応答の実験はチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の発熱不可逆2次反応で行なっている。この反応系についてはCohenら<sup>1)</sup>が報告しているが、これらについては付録に記す。

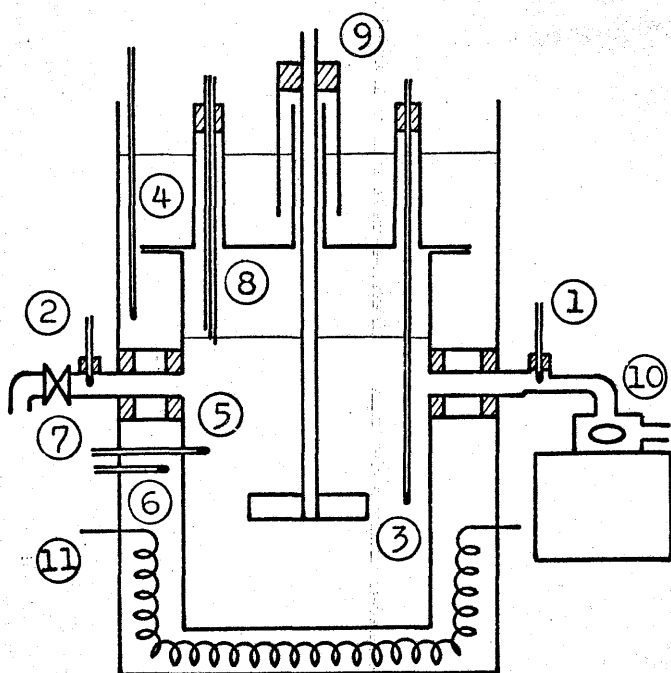
第6.16図は実験装置のフローシートである。タンク①に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の水溶液、タンク②、④に水、タンク③には $\text{H}_2\text{O}_2$ の水溶液を入れる。反応槽の流入溶液の濃度は化学量論比を考慮して $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が $0.2 \text{ [g-moles/l]}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ が $0.392 \text{ [g-moles/l]}$ となるように流量調節器⑤、⑥、⑦で調節し、全流入量 $4 \times 10^{-3} \text{ [l/sec]}$ で四方コックによって系外へ放出しておく。さらにタンク④の水を流量 $4 \times 10^{-3} \text{ [l/sec]}$ で反応槽に流入しながら反応槽の流入温度および流出温度が $25 \pm 0.1 \text{ [}^\circ\text{C]}$ となるように恒温槽⑨、⑩、⑪を調節する。以上のようにして流量、濃度、温度、反応槽のホールド・アップ量の変動がないことを確めた後、四方コック⑫を切り換えて実験を開始する。両反応物質は⑬のマグネティック・スターラによって均一に混合させ、四方コックを注意して切り換えることによってステップ状の入力を得るようにしている。第6.17図は反応槽の詳細図である。

温度検出用のサーミスタは全てNEC、BT-14型でサーミスタ①は流入流の温度測定用で増巾回路を通して $100 \mu\text{A}$ のパネルメータ(2.5級)で $24 \sim 26 \text{ [}^\circ\text{C]}$ の間を表示させる。サーミスタ②は反応槽の流出流の温度を測定するために用い東亜電波の記録計ER-2Tによって連続的に記録している。サーミスタ③と④は反応槽の内部と反応槽の外部の温度を測定し、記録計ER-3Tにより同時記録して外部の温度が内部の温度にどのように追従しているかを調べる。サーミスタ⑤、⑥は反応槽の内部を外部と同じ温度にするために用い、反応槽内を断熱状態に保っている。コック⑦で反応槽のホールド・アップを調節し、⑧の銅線3本によってホールド・アップが一定に保たれ、もし $860 \pm 5 \text{ [cc]}$ からはずれた場合には警報ランプが点滅されるように工夫している。⑨の部分には反応槽内の熱が攪拌羽根の軸から放出するのを防いでいる。



- ① チオ硫酸ナトリウム水溶液のヘッド・タンク
- ② ④ 水のヘッド・タンク
- ③ 過酸化水素の水溶液のヘッド・タンク
- ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ 流量調節器
- ⑨ ⑩ ⑪ こう温槽
- ⑫ 四方コック
- ⑬ マグネティック・スターラ
- ⑭ 反応槽
- ⑮ コック

第 6.16 図 実験装置のフローシート

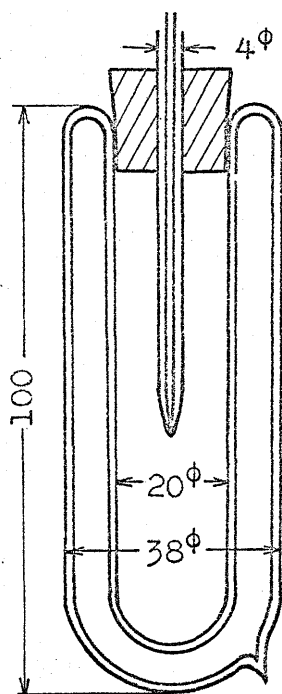


- ① ～ ⑥ サーミスタ
- ⑦ コック
- ⑧ 液面検出器
- ⑨ スタイン・ボックス
- ⑩ マグネティック  
・スターラ
- ⑪ 加熱器

第 6.17 図 反応槽

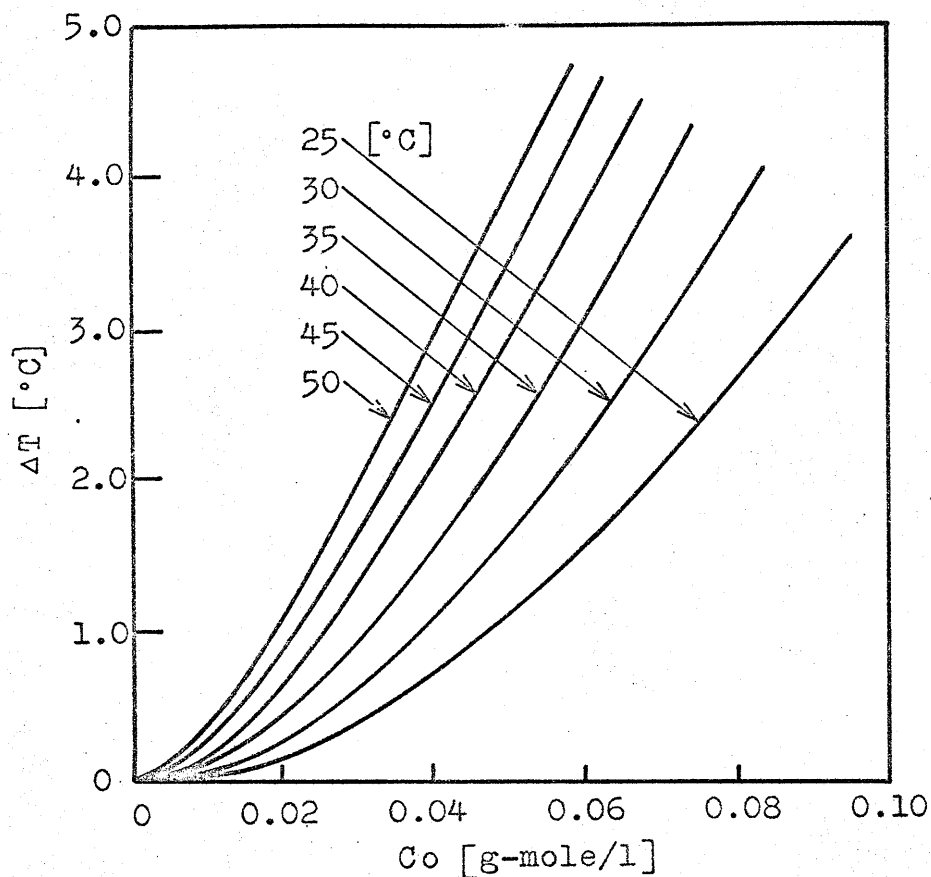
さて流入溶液の濃度をステップ状に変化させてから反応槽の流出溶液の濃度変化を短時間の間隔でサンプリングし・化学分析して濃度を測定する場合にサンプリングした溶液の反応を一時停止させなければならないが、チオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応系に最も適した反応停止剤がない。そこで、間接的な濃度の測定方法として流出溶液の温度上昇を測定することによって濃度を推算する方法が考えられる。チオ硫酸ナトリウムと過酸化水素は回分操作で得られた化学量論比にしたがって反応槽に流入しているので、両者の反応物質は反応槽内でも流入時と等しい化学量論比の関係が保たれていると考えられる。各時間ごとに流出溶液をサンプリングして第 6.18 図に示すような断熱された丸底デュア一瓶に入れて十分に攪拌を行えば、その容器内ではさらに反応が進んで温度が上昇する。





第 6.18 図 丸底デュアー瓶

すなわち，サンプリングした溶液の温度と反応の進行による温度上昇を測定することによって第 6.19 図に示す溶液の濃度と温度上昇の関係からその溶液の濃度を推算することができる。



第 6.19 図 濃度と温度上昇の関係

第 6.19 図について考えてみる。丸底デュアー瓶からの放熱は非常に小さいので無視すると、チオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応はアレニウス型の反応であるから次式のように表わされる。

$$\frac{dC}{dt} = -Z \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \alpha_S C^2 \quad (6.22)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H) V Z \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \alpha_S C^2}{V \rho C_P + M_P} \quad (6.23)$$

ここで、 $V$ は反応溶液の容積、 $\rho$ は溶液の密度、 $C_P$ は溶液の比熱、 $M_P$ は丸底デュアー瓶の熱容量である。

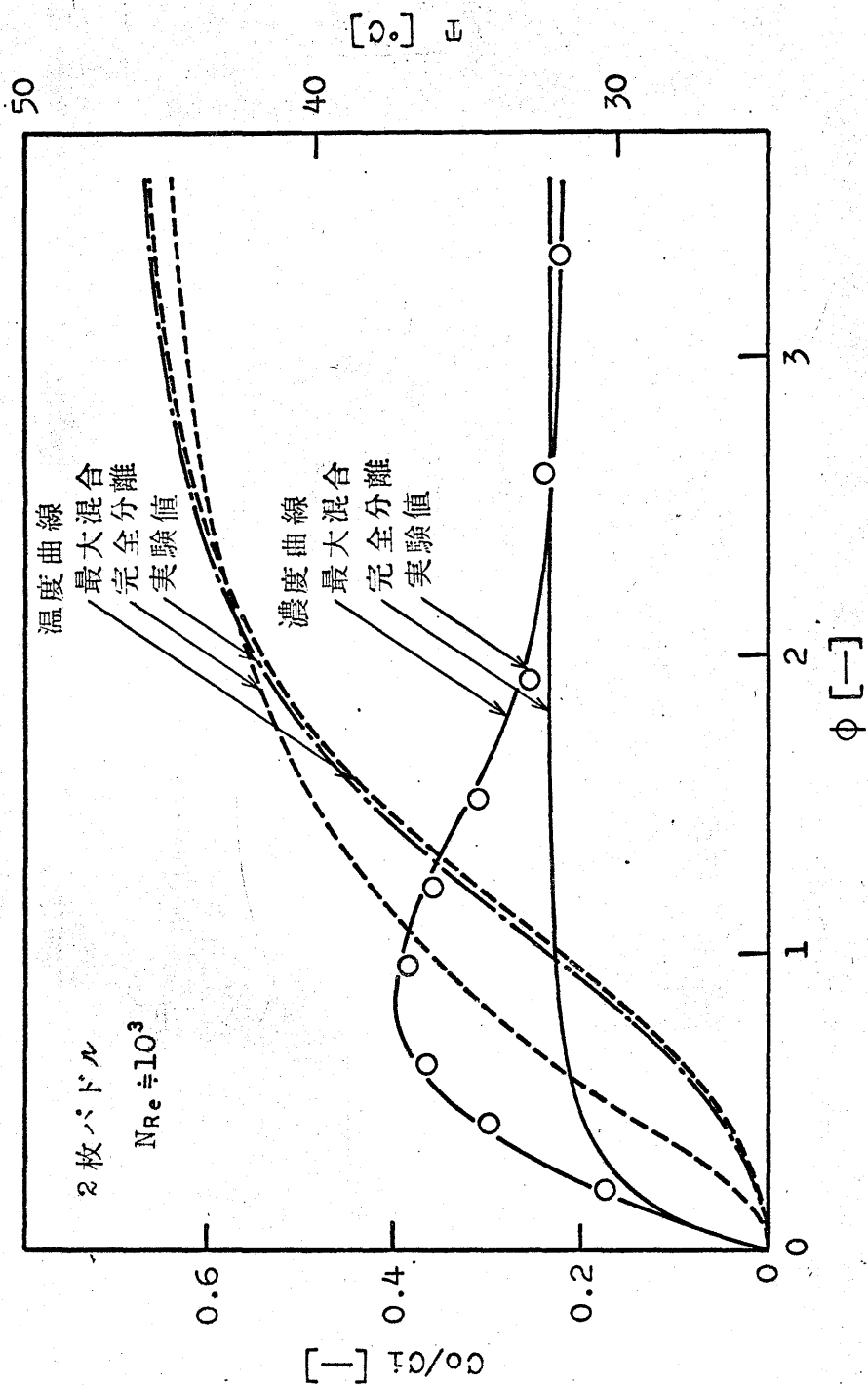
そこで,  $\alpha_S = 1.96$  [—],  $Z = 6.853 \times 10^{11}$  [l/g-mole·sec],  $E = 1.828 \times 10^4$  [cal/g-mole],  $(-4H) = 1.370 \times 10^5$  [cal/g-mole],  $V = 2 \times 10^{-2}$  [l],  $\rho = 10^3$  [g/l],  $C_P = 1$  [cal/g·°C],  $M_P = 7.5$  [cal/°C] として反応溶液の濃度を  $0 \sim 5 \times 10^{-2}$  [g-moles/l], 温度を  $25 \sim 50$  [°C] の範囲について時間 100 秒後の温度上昇を計算すると第 6.19 図のように表わされる。したがって, 各時間ごとにサンプリングした溶液を丸底デュア一瓶に入れ, サーミスタ温度計を固定したゴム栓をして容器内の反応溶液が十分に攪拌されて反応が進むように外部から振動を与えて 100 秒間後の温度上昇を測定すればよいことになる。

### 6.2.3 断熱 2 次反応に関するモデルの適用性と考察

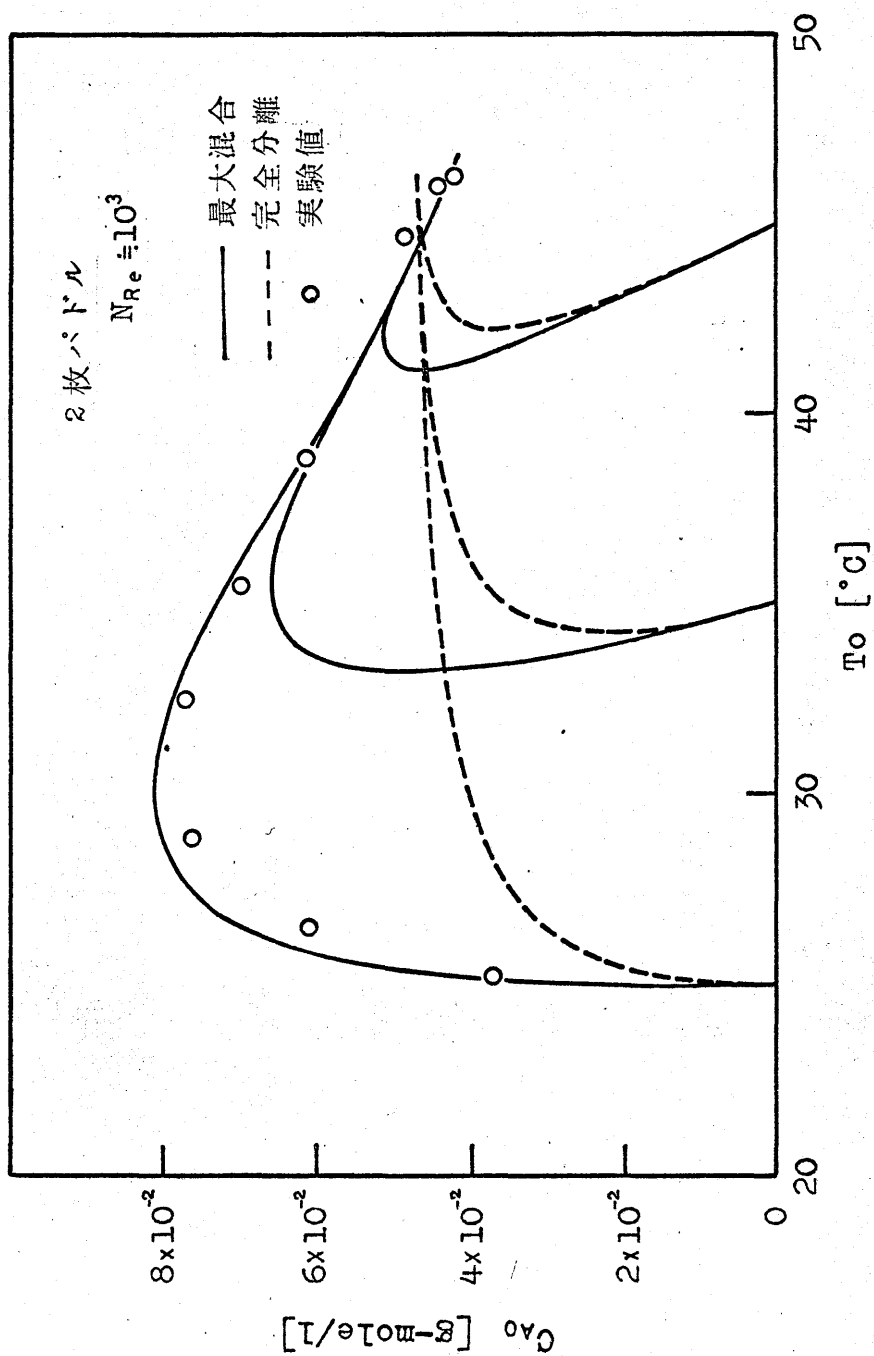
提出したモデルの滞留時間分布を用いた断熱反応の過渡応答の計算値と流入溶液のステップ状の変化に対する過渡応答の実験値と検討を行なう。

過渡応答の実験としては温度の場合には反応槽からの流出溶液の温度をサーミスタによって連続的に測定し, 濃度の場合には流出溶液を各時間ごとにサンプリングして丸底デュア一瓶内で反応させ 100 秒後の温度上昇を測定することによって流出溶液の濃度を推算している。その結果の一例として 2 次反応, 2 枚パドルの  $N_{Re} \doteq 10^3$  について表示すると第 6.20 図のようになる。温度に関しては実験値は完全分離と最大混合の曲線に沿って上昇し, 定常状態では明確でないが, 非定常状態の立ち上がりの部分から実験値は最大混合に近い値を示すことがわかる。これは濃度に関しても言えるが, とくに非定常状態の部分では実験値が最大混合に近い値を示すことがわかる。これらのことからモデルは断熱反応にも適用しうることがわかるだけでなく, 定常状態では明確でないが, 非定常状態から考えるとこの実験値はマイクロ混合が最大に起る場合に近いことが予想される。

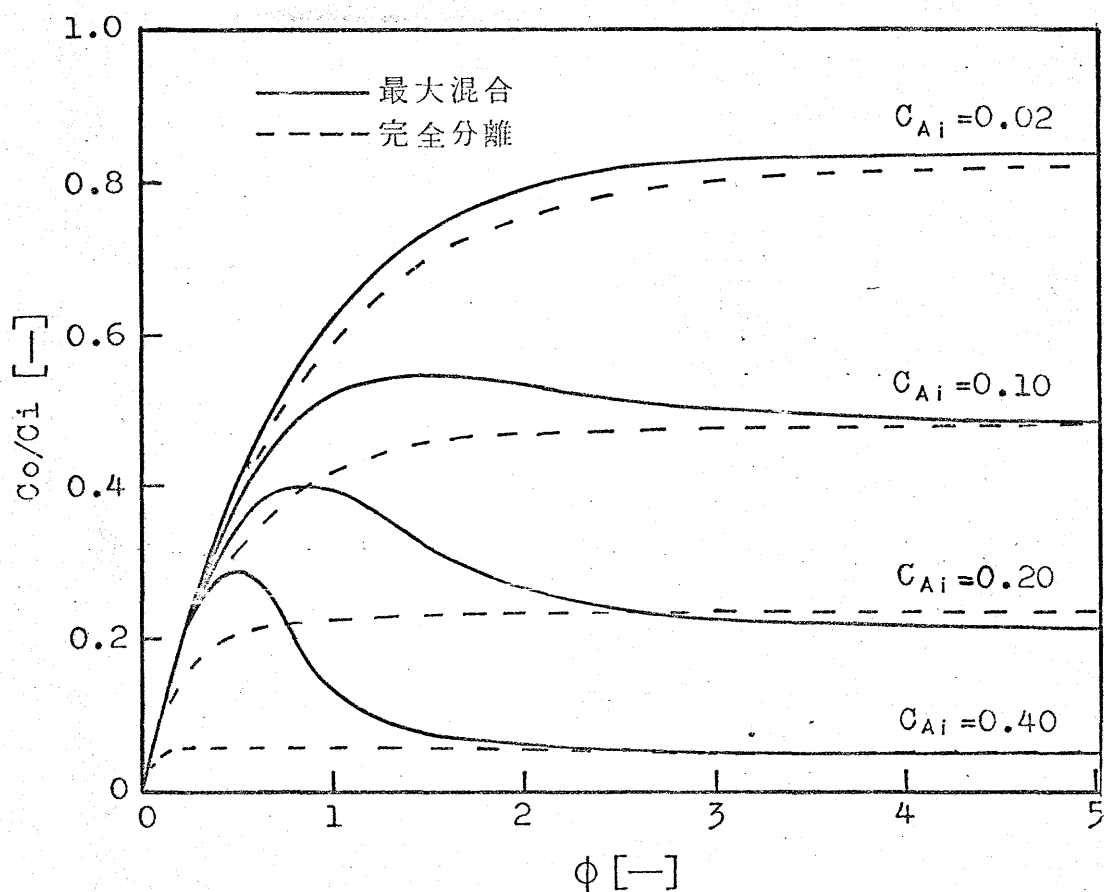
次に, 反応槽からの流出溶液の濃度と温度の関係を反応槽の初期温度を種々変えて  $N_{Re} \doteq 10^3$  について計算し, 実験値とともに表示すると第 6.21 図のようになる。この濃度と温度の位相線図からも実験値は最大混合に近いことがわかる。また第 6.1 図～第 6.15 図からわかるように断熱状態の発熱反応における濃度の過渡応答は完全分離の場合には増加曲線を示すのに対して最大混合の場合には最大値をもつ曲線となることがわかるが, これを 2 次反応の場合と同じ条件のもとに反応槽への流入溶液の濃度  $C_{A1}$  のみを種々変えて解析すると第 6.22 図のようになる。



第 6.20 図 過渡応答に関する II 領域のモデルの計算値と実験値



第 6.21 図 流出溶液の温度と濃度の関係



第 6.22 図 流入溶液の濃度に関する過渡応答の比較

第 6.22 図からわかるように流入溶液の濃度が異なると最大値の示し方がちがひ、濃度が小さいと単調な増加曲線となる。これは濃度が小さい場合には発生する熱量が小さいために反応液の温度があまり変化せず、等温反応のような傾向となると考えられる。

### § 6.3 安定性および感度に関する考察

反応温度，反応率，分子量分布などに関して許容操作範囲内で安定な定常点を得ることは重要なことであり，安定でない操作条件での運転は実際には不可能であろう。熱的な安定性の問題は流体混合に基づく反応熱のフィード・バックによって生ずるものであるから，完全混合槽では不安定点が存在する可能性は大きく，混合作用の全くない押し出し流れは唯一の安定な定常点が存在するようになる。このような非等温反応操作における安定，不安定の問題はすでに多数報告されているが，それらの研究のほとんどは完全混合とか押し出し流れあるいは槽列モデルの場合である。<sup>2, 3, 4, 5, 10)</sup> 実際の反応操作は不完全混合の状態であり，実験で得られた滞留時間分布に基づく安定，不安定に関する解析は少ない。ここでは第1編で提出したモデルから得られる滞留時間分布を用いて反応率の安定性と感度を完全分離と最大混合の場合について解析し，考察を行なった。

#### (1) 完全分離

定常状態を考えた場合，(6.1)，(6.2)式の濃度と温度に関する式を解析してもよいが，ここでは次式のように解析している。

濃度に関しては

$$R(C, T) = -\frac{dC}{d\alpha} \quad (6.24)$$

等モルの2次反応の場合

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad (6.25)$$

となるから，反応率をXとおくと

$$\frac{C}{C_i} = 1 - X \quad (6.26)$$

$\alpha$  を無次元化して

$$\frac{\alpha}{\theta} = \alpha^* \quad (6.27)$$

とおくと

$$\therefore \frac{dX}{d\alpha^*} = kC_i\theta(1-X)^2 \quad (6.28)$$

$$-\frac{C_P \rho E}{(\Delta H) C_i R} = \xi \quad (6.29)$$

$$-\frac{C_P \rho}{(\Delta H) C_i} T = \eta \quad (6.30)$$

とおくと

$$\therefore \frac{dX}{d\alpha^*} = (1-X)^2 \exp \left( \ln Z C_i \theta - \frac{\xi}{\eta} \right) \quad (6.31)$$

温度に関しては,

$$\frac{dT}{d\alpha} = -\frac{(\Delta H)}{C_P \rho} R(C, T) \quad (6.32)$$

$$= -\frac{(\Delta H)}{C_P \rho} k C^2 \quad (6.33)$$

$$\therefore \frac{d\eta}{d\alpha^*} = k C_i \theta (1-X)^2 \quad (6.34)$$

$$= (1-X)^2 \exp \left( \ln Z C_i \theta - \frac{\xi}{\eta} \right) \quad (6.35)$$

$$= \frac{dX}{d\alpha^*} \quad (6.36)$$

$$\therefore \eta = \eta_i + X \quad (6.37)$$

$$T = T_i \text{の時, } \eta = \eta_i \quad (6.38)$$

$$\alpha = 0 \text{の時, } X = 0 \quad (6.39)$$

となるから,

$$X_0 = \int_0^\infty X(\alpha) E(\alpha) d\alpha \quad (6.40)$$

また,

$$\eta_0 = \eta_i + X_0 \quad (6.41)$$

なる関係から種々の流入溶液の温度に対する反応率 $X_0$ を求めることができる。



(2) 最大混合

定常状態を考えると、(6.9)～(6.16)式の濃度と温度に関する式を解析してもよいが、ここでは次式のように解析している。

濃度に関しては、

$$\frac{dC}{d\lambda} = - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} (C_i - C) + R(C, T) \quad (6.42)$$

$$= - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} (C_i - C) + kC^2 \quad (6.43)$$

$\lambda$ を無次元化して、

$$\frac{\lambda}{\theta} = \lambda^* \quad (6.44)$$

とおくと、

$$\therefore \frac{dX}{d\lambda^*} = \frac{E(\lambda^*)}{1-F(\lambda^*)} X - kC_i\theta (1-X)^2 \quad (6.45)$$

$$= -(1-X)^2 \exp\left(\ln ZC_i\theta - \frac{\xi}{\eta}\right) + \frac{E(\lambda^*)}{1-F(\lambda^*)} X \quad (6.46)$$

温度に関しては、

$$\frac{dT}{d\lambda} = - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} (T_i - T) + \frac{(\Delta H)}{C_P\rho} R(C, T) \quad (6.47)$$

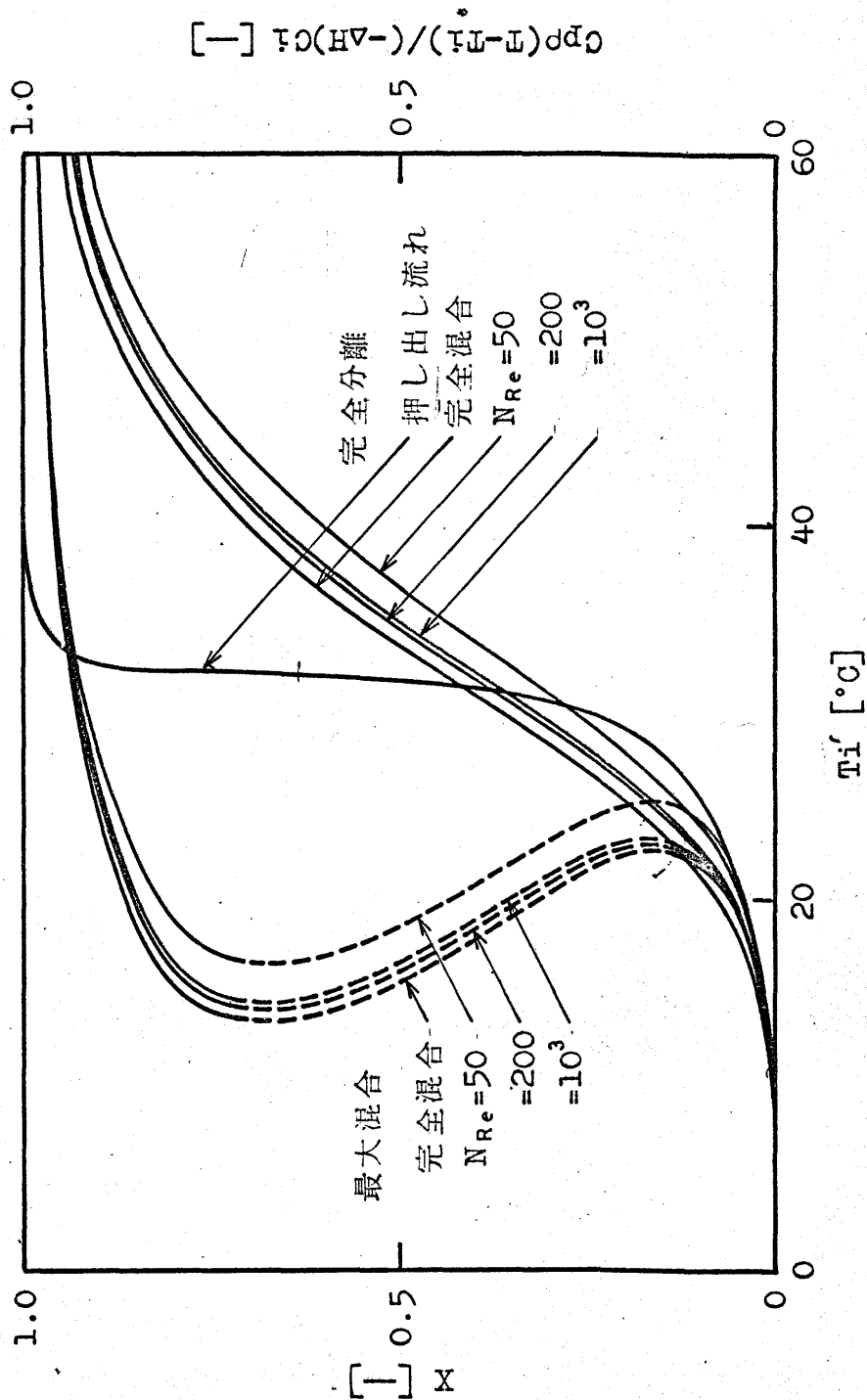
$$= - \frac{E(\lambda)}{1-F(\lambda)} (T_i - T) + \frac{(\Delta H)}{C_P\rho} kC^2 \quad (6.48)$$

$$\therefore \frac{d\eta}{d\lambda^*} = - \frac{E(\lambda^*)}{1-F(\lambda^*)} (\eta_i - \eta) - (1-X)^2 kC_i\theta \quad (6.49)$$

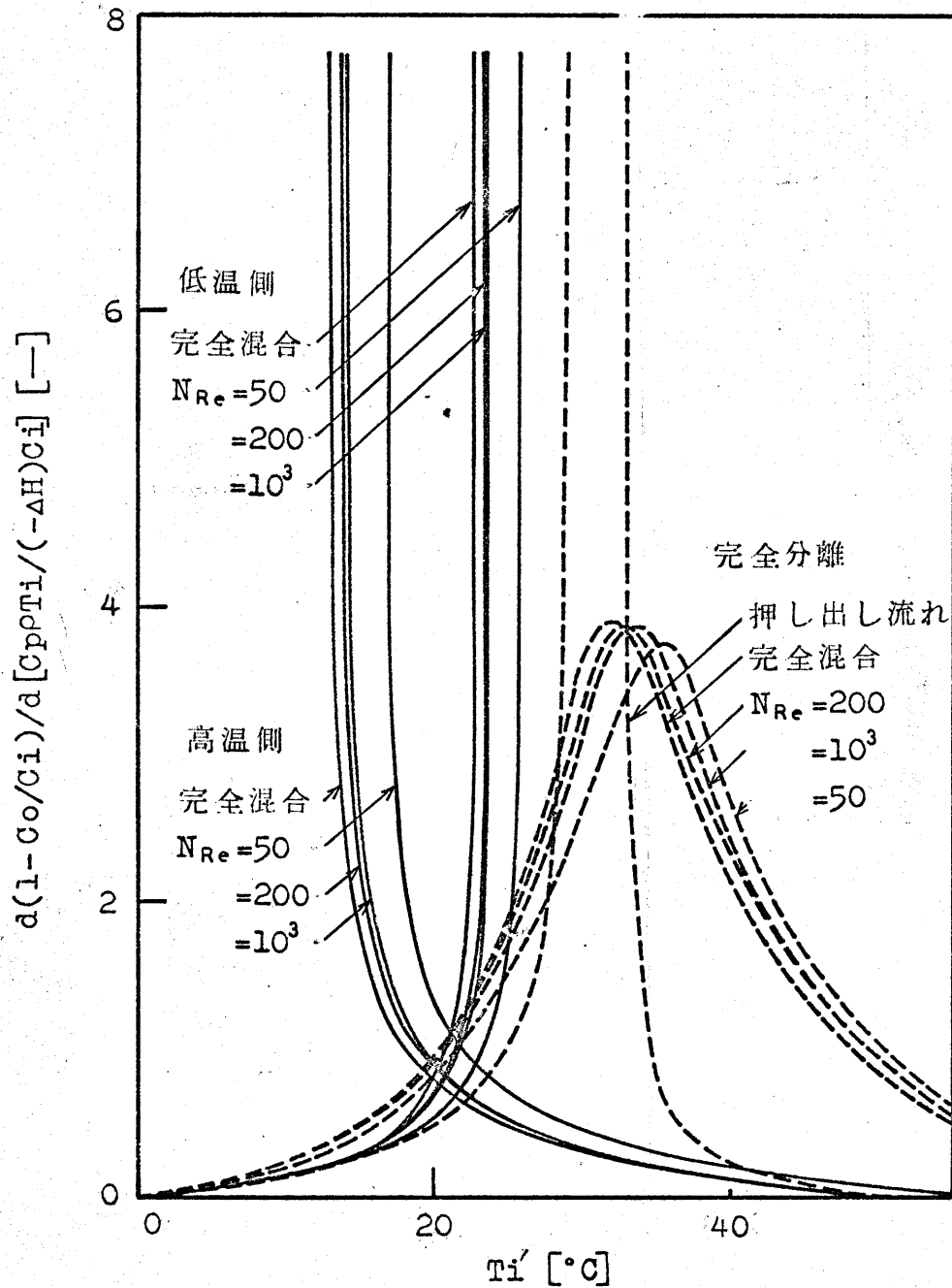
$$= -(1-X)^2 \exp\left(\ln ZC_i\theta - \frac{\xi}{\eta}\right) + \frac{E(\lambda^*)}{1-F(\lambda^*)} (\eta - \eta_i) \quad (6.50)$$

$\lambda^* = \infty$ の時、

$$\frac{dX}{d\lambda^*} = \frac{d\eta}{d\lambda^*} = 0 \quad (6.51)$$



第 6.23 図 流入溶液の温度と反応率の関係



第 6.24 図 流入溶液の温度に関する反応率の感度

となるので

$$X_0 = X(0) \quad (6.52)$$

$$\eta_0 = \eta(0) \quad (6.53)$$

より、種々の流入溶液の温度に対する反応率を求めることができる。

第6.23図は  $Z = 10^3$  [l/g-mole·sec],  $E = 2.200 \times 10^4$  [cal/g-mole],  
( $-4H$ ) =  $1.370 \times 10^5$  [cal/g-mole],  $\rho = 1$  [g/cm<sup>3</sup>],  $C_P = 1$  [cal/g·°C],  
 $\theta = 215$  [sec],  $C_i = 0.4$  [g-moles/l] の2次反応の場合における種々の流入溶液の温度に対する反応率を  $N_{Re} = 50, 200, 10^3$  として比較のために完全混合と押し出し流れについて表示している。

最大混合の場合には初期温度のある範囲では安定な定常点が2点、不安定点が1点存在することがわかる。 $N_{Re} = 50, 10^3, 200$  の順で完全混合の値に近づいているが、ほとんど同じ傾向であることがわかる。完全分離の場合には定常点は1点だけ存在し、初期温度の低い範囲では  $N_{Re} = 50, 10^3, 200$ 、完全混合ともに押し出し流れに近づいているが、初期温度の高い範囲では押し出し流れからかなり隔りがあることがわかる。次に、それらの値についての感度を考えると第6.24図のようになる。完全分離の場合には  $N_{Re} = 50, 10^3, 200$ 、完全混合ともほぼ同じ傾向を示し、それらはほとんど差異がない。最大混合の場合には低温側での安定点での感度は押し出し流れの感度の左側、高温側での安定点の感度は押し出し流れの感度の右側に近づくことがわかる。

## § 6.4 最適設計に関する考察

反応操作における反応槽の最適設計方法の1つとして、Douglas<sup>2)</sup> は反応率  $X$  とダムケーラ数  $K$  の関係から最も経済的な反応操作を知るための比較的簡単な方法について報告している。

管型反応器については、

$$C_i^{1-n} \frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (6.54)$$

完全混合型反応器の最大混合については、

$$C_i^{1-n} \frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \left\{ \frac{1-X}{1+(n-1)X-X(1-X) \frac{1}{K} \frac{dK}{d\lambda}} \right\} \quad (6.55)$$

と表わされるので、1次反応を例にダムケーラ数 $K$ について $X$ の値を求め、 $K$ に対する $X$ の勾配から高反応率を得るためには最初完全混合型反応器で反応を行なわせ、次に管型反応器で反応させるような2つの反応器を連結させる反応操作が最も小さな容積で高反応率を得ることができることを示している。

実際の反応槽は前述のように不完全混合の状態である。第1編で論じた操作条件では $N_{Re} = 20 \sim 10^4$ のような混合状態が考えられるので、このような混合状態における反応操作の最適設計について考察してみよう。1次反応、2枚パドルを例にⅠ領域のモデルでは $N_{Re} = 50$ 、Ⅱ領域のモデルでは $N_{Re} = 200$ 、Ⅲ領域のモデルでは $N_{Re} = 5 \times 10^3$ そして比較のために押し出し流れについて考える。一方、アレニウス型の反応を考えると

$$k = Z \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \quad (6.56)$$

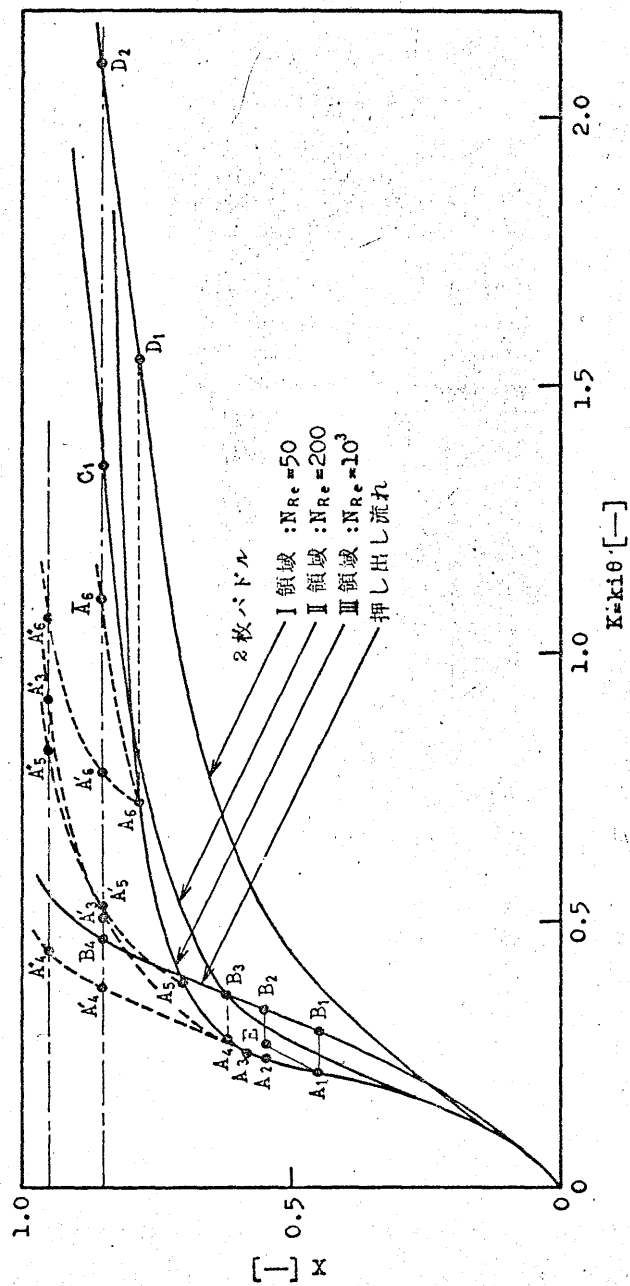
$$= Z \exp \left( - \frac{E}{RT_i} \cdot \frac{T_i}{T} \right) \quad (6.57)$$

となるので、

$$k_i = Z \exp \left( - \frac{E}{RT_i} \right) \quad (6.58)$$

とにおいて、ダムケーラ数 $K = k_i \theta$ と表わす。ここで、 $T_i$ は初期温度である。 $Z = 10^{12} [\text{sec}^{-1}]$ 、 $E = 2 \times 10^4 [\text{cal/g-mole}]$ 、 $(-4H) = 5 \times 10^4 [\text{cal/g-mole}]$ 、 $C_i = 1 [\text{g-mole/l}]$ 、 $T_i = 300 [^\circ\text{K}]$ 、 $\theta = 2.15 [\text{sec}]$ として反応率 $X$ と $K$ の関係を求めると第6.25図のように表わされる。ここで、 $N_{Re} = 50$ 、 $200$ 、 $5 \times 10^3$ については第5章、第6章の結果から低レイノルズ数域では完全分離、高レイノルズ数域では最大混合に近い状態と考えられるので、 $N_{Re} = 50$ では完全分離、 $N_{Re} = 5 \times 10^3$ では最大混合について計算している。また $N_{Re} = 200$ は完全分離と最大混合のほぼ中点となることが予想されるので両者の中点の値を表示している。

第6.25図について考えると、反応率 $X = 0.45$ を得るのに $N_{Re} = 5 \times 10^3$ の場合には点 $A_1$ なる $K$ の値、押し出し流れの場合には点 $B_1$ なる $K$ の値となる。反応率 $X = 0.55$ を得るためには $N_{Re} = 5 \times 10^3$ では点 $A_2$ 、押し出し流れでは点 $B_2$ となるが、もし $X = 0.45$ までは $N_{Re} = 5 \times 10^3$ で反応を行なわせ、次に押し出し流れによって反応を行なわせる場合には曲線 $B_1 B_2$ を点 $A_1$ まで平行移動させた点 $E$ なる $K$ の値によって $X = 0.55$ を達成することができるので、押し出し流れ



第 6.25 図 断熱 1 次反応に関する反応率と  $K$  の関係

によって点  $B_2$  を得るよりも  $N_{Re} = 5 \times 10^3$  の反応槽と押し出し流れとを連結させた方がより小さな  $K$  の値で  $X = 0.55$  に到達することができる。しかしながら、この場合には点  $A_2$  で達成される  $N_{Re} = 5 \times 10^3$  の方がより小さな  $K$  の値となることがわかる。もし、 $N_{Re} = 5 \times 10^3$  の曲線の勾配よりも押し出し流れの曲線の勾配の方が大きくなる点  $B_3$ 。以上に対しては1個の反応操作よりも2つの反応槽を連結して2つの異なった反応操作で反応を行なわせた方がより小さな  $K$  で高反応率を得ることができる。すなわち、押し出し流れの曲線  $B_3, B_4$  を  $N_{Re} = 5 \times 10^3$  の曲線の点  $A_4$  までは平行移動させた曲線  $A_4, A'_4$  を用いる方法である。反応率  $X = 0.85$  を得る場合について考えると、 $N_{Re} = 200$  の点  $C_1$  では  $K = 1.35$ 、 $N_{Re} = 50$  の点  $D_2$  では  $K = 2.1$ 、 $N_{Re} = 5 \times 10^3$  では  $K > 2.1$  となる。 $N_{Re} = 5 \times 10^3$  の曲線の点  $A_6$  に  $N_{Re} = 50$  の曲線  $D_1, D_2$  を平行移動させると曲線  $A_6, \overline{A_6}$  となり、点  $\overline{A_6}$  では  $K = 1.1$  で  $X = 0.85$  に達することがわかる。しかしながら、点  $A_6$  における濃度と温度を初期条件として  $N_{Re} = 50$  の反応操作を行なうと曲線  $A_6, \overline{A_6}$  にはならず曲線  $A_6, A'_6, A''_6$  となり、 $X = 0.85$  を得るには点  $A'_6$  の  $K = 0.75$  で達成される。同様にして、 $N_{Re} = 5 \times 10^3$  の曲線の点  $A_5$  については曲線  $A_5, A'_5, A''_5$  となって点  $A'_5$ 、点  $A_3$  については曲線  $A_3, A'_3, A''_3$  となって点  $A'_3$  で  $X = 0.85$  に達することがわかる。

反応槽の最適な設計条件が槽の大きさのみできまると考えるならば、 $N_{Re} = 200$  の操作を行なう場合の反応槽の容積に対して  $N_{Re} = 5 \times 10^3$  と  $N_{Re} = 50$  の操作で行なう反応槽を連結した場合の全容積は、 $X = 0.85$  を得るためには点  $A_3$  で後者のように連結した方がよく、前者の場合の約37%の容積でよいことがわかる。また  $X = 0.95$  については点  $A_5$  における連結が最もよいことがわかる。 $N_{Re} = 5 \times 10^3$  の点  $A_4$  から押し出し流れによって反応させる場合には、 $K = 0.37$  で  $X = 0.85$  に達することができ、それは  $N_{Re} = 200$  の場合の反応槽の27%の大きさでよく、 $K = 0.45$  で  $X = 0.95$  に達することができる。

以上のことから、でき得るかぎり小さな反応槽で高い反応率を得るためには、上述のような混合状態の異なる2つの反応槽を連結させるとよりよい結果が得られることがわかる。

## § 6.5 結 言

等温反応の場合と同様に非等温反応の種々の反応回数についてモデルの過渡応答の解析を行ない、完全分離と最大混合の差異について考察した。第6.1図～第6.15図からわかるように等温反応とは異なって最大混合では増加してから減少する曲線となり、完全分離と最大混合の差異についても定常状態の値と非定常状態の値とは非常に異なることがわかる。モデルの適用性とミクロ混合の影

響を考えるために反応速度が適当なしかも発熱量が大きい反応系としてチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の2次反応を選び、その反応系の物性値を用いて過渡応答についてモデルの計算値と実験値を比較したところモデルは実験値をよく表示し、レイノルズ数の大きな範囲では最大混合に近い値となることがわかった。

また過渡応答の実験のように短時間ごとに試料をサンプリングして化学分析する場合、試料の反応を停止させなければならないが、適当な停止剤がない場合が多い。本章で提案したように試料の温度上昇から濃度を推算する方法は精度もかなりよく、非等温反応の実験に便利な方法であると考えられる。

最も経済的な反応操作を行なうためにはどのような反応操作をすればよいかについて反応率とダムケーラ数の関係から考察した。その結果、 $N_{Re} = 5 \times 10^3$  と  $N_{Re} = 50$  の混合状態の反応槽を連結させると小さな容積で高い反応率を得ることができるが、もし  $N_{Re} = 5 \times 10^3$  と押し出し流れの混合状態の反応槽を連結させると、もっと小さな容積で高い反応率が得られることがわかった。

実際に反応装置の最適化問題を扱う場合には、反応槽の連結によって起る問題、スケールアップの問題、その他種々の問題のためにこのような方法からただちに設計することはできないが、設計を行なう場合のめやすにはなるだろう。



## 第 6 章 使用記号

$C, C(t)$	濃度	$[g\text{-moles/l}]$
$C_A, C_B$	A成分, B成分の濃度	$[g\text{-moles/l}]$
$C_P$	比熱	$[cal/g \cdot ^\circ C]$
$C_b(t)$	年令 $\alpha = 0$ の時の濃度 ( $=C(0, t)$ )	$[g\text{-moles/l}]$
$C(\alpha), C(\alpha, t)$	年令, 余命に関する濃度	$[g\text{-moles/l}]$
$C(\lambda), C(\lambda, t)$		
$E$	活性化エネルギー	$[cal/g\text{-mole}]$
$E(\alpha), E(\lambda)$	年令, 余命に関する滞留時間分布	$[sec^{-1}]$
$F(\lambda)$	$= \int_0^\lambda E(\lambda) d\lambda$	$[-]$
$K$	ダムケーラ数	$[-]$
$k$	n次反応の反応速度定数	$[(l/g\text{-mole})^{n-1} sec^{-1}]$
$M_P$	丸底デュアール瓶の熱容量	$[cal/^\circ C]$
$N_{Re}$	レイノルズ数	$[-]$
$n$	反応次数	$[-]$
$R$	気体定数	$[cal/g\text{-mole} \cdot ^\circ K]$
$R(C, T)$	反応速度	$[g\text{-moles/l} \cdot sec]$
$T, T(t)$	絶対温度	$[^\circ K]$
$T'$	温度	$[^\circ C]$
$T_b(t)$	年令 $\alpha = 0$ の時の絶対温度 ( $=C(0, t)$ )	$[^\circ K]$
$T(\alpha, t)$	年令に関する絶対温度	$[^\circ K]$
$V$	サンプリングした溶液の容積	$[l]$
$X$	反応率	$[-]$
$Z$	n次反応速度の頻度因子	$[(l/g\text{-mole})^{n-1} sec^{-1}]$
$\alpha$	年令	$[sec]$
$\alpha_S$	化学量論	$[-]$
$(\Delta H)$	反応熱 (発熱反応の時 $(\Delta H) < 0$ , 吸熱反応の時 $(\Delta H) > 0$ )	$[cal/g\text{-mole}]$
$\eta$	$= -C_P \rho T / (\Delta H) C_i$	$[-]$
$\theta$	見掛け上の平均滞留時間	$[sec]$
$\lambda$	余命	$[sec]$

$\lambda^*$	$=\lambda/\theta$	[—]
$\xi$	$=-C_P \rho E / (\Delta H) C_i R$	[—]
$\rho$	密度	[g/l]
$\tau$	一定の値	[sec]

下 添

- i : 流入の場合
- o : 流出の場合

## 第 6 章 引 用 文 献

- 1 Cohen.W.& Spencer.J. : Chem.Eng.Progr.,58, 40 (1962)
- 2 Douglas.J. : Chem.Eng.Progr.Symposium Series,60, 1 (1964)
- 3 江口, 原田 : 化学工学協会第30年会要旨集, P.465 (1965)
- 4 古沢, 西村, 宮内 : 化学工学協会第5回総合シンポジウム要旨集P.79 (1966)
- 5 市川, 山崎, 平塚, 福住 : 化学工学協会第5回総合シンポジウム要旨集, P.85 (1966)
- 6 高松, 沢田 : 化学工学協会第31年会要旨集, P.473 (1966)
- 7 高松, 沢田 : 化学工学, 30, 1025 (1966)
- 8 高松, 沢田 : 化学工学, 32, 1115 (1968)
- 9 高松, 沢田, 長谷川, 山口 : 化学工学協会第34年会要旨集第2分冊, P.234 (1969)
- 10 van Heerden : Chem.Eng.Sci., 8, 133 (1958)

## 第7章 ミクロ混合が影響する場合の反応率 および過渡応答の一義的な表示

### § 7.1 結 言

第5章では等温反応における非線形反応、第6章では非等温反応における非線形反応を提出したモデルによって解析したが、ミクロ混合が影響するためにそのミクロ混合が全く起らないと考えた完全分離と最大に起ると考えた最大混合について計算している。その結果、等温2次反応の実験値について考えると、低レイノルズ数域では完全分離、高レイノルズ数域では最大混合に近づき、それらの間のレイノルズ数域では完全分離と最大混合の両極限の間に含まれることがわかった。これに関しては、すでに市川<sup>1)</sup>、LaRosa<sup>2)</sup>、Worrell<sup>3)</sup>、なども同様な結果を報告している。ミクロ混合が影響する非線形反応の場合には、提出したようなモデルでは実験値を一義的に表示することはできない。すなわち、このモデルは攪拌槽の流動状態のような物理的な現象を考慮して作製したモデルであるからミクロ混合の影響をも考慮したモデルではない。ミクロ混合が影響する非線形反応を一義的に表示するモデルについて Weinstein<sup>4)</sup> が報告しているが、それ以外はあまり報告されていない。Weinsteinらのモデルは完全分離のモデルと最大混合のモデルを直列に結合した場合と並列に結合した場合の2つのモデルについて報告しているが、実験的に検証していないためにその有用性はわからない。

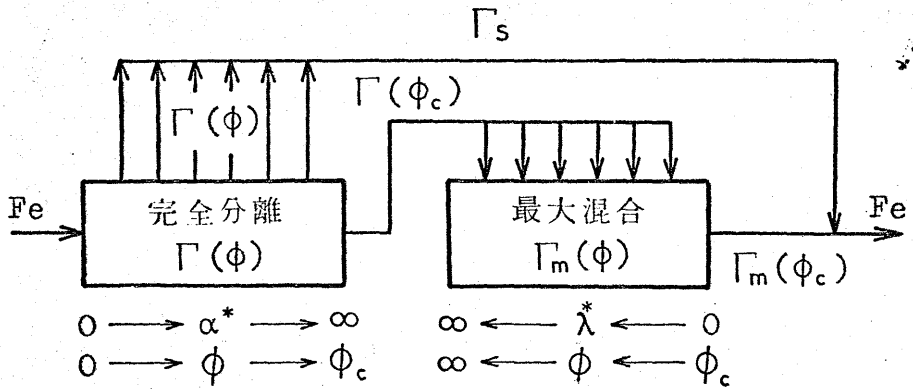
本章では、第5章で論議したように2枚パドル、6枚タービン羽根、6枚パドルの反応率と過渡応答について、 $NR_0=20\sim10^4$ の広範囲にわたる一連の実験値を表示した等温操作における2次反応の結果を用いて非線形反応を一義的に表示するミクロ混合のモデルについて論ずる。

### § 7.2 滞留時間分布を用いたミクロ混合モデル<sup>4,6,7)</sup>

#### 7.2.1 ミクロ混合モデルの理論

##### (1) ミクロ混合モデルI (Weinsteinらのミクロ混合モデル)

Weinsteinらはミクロ混合が影響する非線形反応を一義的に表示するミクロ混合モデルとして第7.1図に示すような完全分離と最大混合を組み合わせたモデルを報告している。



第 7.1 図 ミクロ混合モデル I

時間の無次元数  $\phi (=t/\theta)$ , 年令の無次元数  $\alpha^* (= \alpha/\theta)$ , 余命の無次元数  $\lambda^* (= \lambda/\theta)$  とすると, 第 7.1 図からもわかるように流入流体  $Fe$  の中で  $0 \leq \alpha^* < \phi_c$  の年令の流体は完全分離の部分を経過してそのまま流出する。 $\alpha^* \geq \phi_c$  の流体は年令  $\phi_c$  だけ完全分離の部分を経過してから最大混合の部分に流入する。したがって,  $\phi_c = 0$  の時最大混合のモデルに一致し,  $\phi_c = \infty$  の時完全分離のモデルに一致する。

濃度  $\Gamma (= C/C_i)$ , 完全分離の部分の濃度  $\Gamma(\phi)$  とすると, 完全分離の部分から流出する  $0 \leq \alpha^* < \phi_c$  なる流体の平均濃度  $\Gamma_s$  は,

$$\Gamma_s = \int_0^{\phi_c} \Gamma(\phi) E(\phi) d\phi \quad (7.1)$$

その流体の分率は,

$$\int_0^{\phi_c} E(\phi) d\phi$$

と表わされる。完全分離の部分から流出する濃度  $\Gamma(\phi_c)$  の流体が最大混合の部分に流入するので, 最大混合の部分の濃度を  $\Gamma_m(\phi)$  とするとそこから流出する流体の濃度  $\Gamma_m(\phi_c)$  は,

$$\frac{d\Gamma_m(\phi)}{d\phi} = - \frac{E(\phi)}{1-F(\phi)} \{ \Gamma(\phi_c) - \Gamma_m(\phi) \} + R(\Gamma_m(\phi)) \quad (7.2)$$

境界条件,

$$\frac{d\Gamma_m(\infty)}{d\phi} = 0 \quad (7.3)$$

から求めることができる。

また、その流体の分率は、

$$\int_{\phi_c}^{\infty} E(\phi) d\phi$$

と表わされる。

以上のことから、槽から流出する流体の濃度 $\Gamma_0$ は

$$\Gamma_0 = \Gamma_s \int_0^{\phi_c} E(\phi) d\phi + \Gamma_m(\phi_c) \int_{\phi_c}^{\infty} E(\phi) d\phi \quad (7.4)$$

となる。

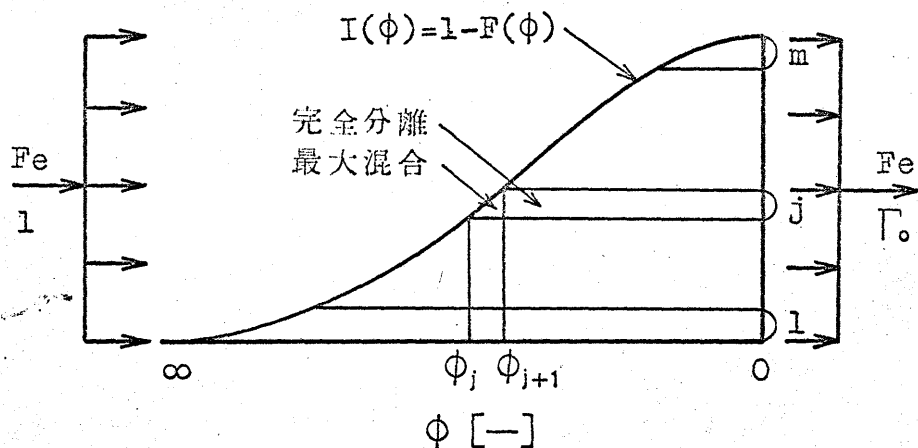
ここで、(7.3)式の境界条件は、

$$\frac{d\Gamma_m(\phi_c)}{d\phi} = 0 \quad (7.5)$$

となるから実際に $\Gamma_0$ を求める場合には $\phi = 0 \sim 1.0$ について計算してもよいことがわかる。

## (2) ミクロ混合モデルⅡ

$I(\phi) = 1 - F(\phi)$  曲線を第7.2図のように横軸に平行に $m$ 等分する。流入流体は $m$ 等分された各区分内で混合および反応を行ないながら流れるが、他の区分内の流体とは全く混合および反応は起らないものとする。



第7.2図 ミクロ混合モデルⅡ

第7.2図からわかるように $j$ 番目の区分の横軸に平行な線と $I(\phi)$ 曲線との交点を $\phi_j, \phi_{j+1}$ とし $j$ 番目の区分の $\phi = \phi_{j+1} \sim \phi_j$ なる部分は最大混合、 $\phi = 0 \sim \phi_{j+1}$ なる部分は完全分離と考える。等分数 $m$ は $m = 1$ の時最大混合のモデル、 $m = \infty$ の時完全分離のモデルに一致して $m = 1$

～ $\infty$  なる値によってマイクロ混合を表示するパラメータとなる。

$n$  次反応における  $j$  番目の区分から流出する流体の濃度  $\Gamma_j$  を考えると、最大混合の部分では、

$$\frac{d\Gamma_m(\phi)}{d\phi} = - \frac{E(\phi)}{1-F(\phi)-(j-1)/m} \left\{ 1-\Gamma_m(\phi) \right\} + K \left\{ \Gamma_m(\phi) \right\}^n \quad (7.6)$$

となり、境界条件

$$\frac{d\Gamma_m(\phi_j)}{d\phi} = 0 \quad (7.7)$$

のもとで計算すると  $\Gamma(\phi_{j+1})$  が求まる。

また、完全分離の部分では、

$$\Gamma_j = - \frac{1}{\sqrt{E(\phi_{j+1}) + K\phi_{j+1}}} \quad (7.8)$$

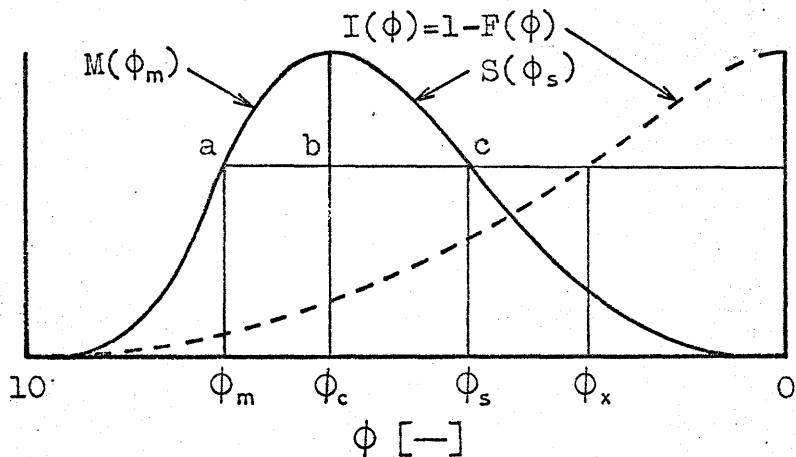
となるので、槽から流出する流体の濃度  $\Gamma_0$  は、

$$\Gamma_0 = \sum_{j=1}^m \Gamma_j / m \quad (7.9)$$

と表わされる。

### (3) ミクロ混合モデル III

$I(\phi) = 1 - F(\phi)$  曲線に関する完全分離と最大混合を組み合わせたマイクロ混合モデルを考える。 $\phi = 10$  の時  $I(\phi) \neq 0$  となって  $\phi = \infty$  の時の  $I(\phi)$  の値とほとんど差 異がないので、 $I(\phi)$  曲線の横軸の時間は  $\phi = 0 \sim 10$  とする。第 7.3 図に示すように、まず時間  $\phi_x$  における  $I(\phi_x) = 1 - F(\phi_x)$  について考え、ある基準となる時間  $\phi_c$  を定め、その  $\phi_c$  を中心に  $I(\phi_x)$  なる値で  $(10 - \phi_c)$  と  $\phi_c$  の比となるように横軸に平行な線  $ab$  と  $bc$  を引く。すなわち、 $ac = \phi_x$  となる。種々の  $\phi_x$  の値について点  $a$  と  $c$  を定めると、ある基準の時間  $\phi_c$  で最大値となる曲線が得られる。



第 7.3 図 ミクロ混合モデル III

点 a と c に対応する時間をそれぞれ  $\phi_m$ ,  $\phi_s$  と置くと,  $\phi_c$  を中心として左の曲線を最大混合のモデル  $M(\phi_m)$ , 右の曲線を完全分離のモデル  $S(\phi_s)$  とする組み合わせモデルが作製されたことになる。 $\phi_c$  は組み合わせモデルのパラメータであるから,  $\phi_c = 0$  の時最大混合のモデル,  $\phi_c = 10$  の時完全分離のモデルとなり, 両極限の間のモデル表示は  $\phi_c$  を  $0 < \phi_c < 10$  の範囲に種々変化させることによって表わされる。 $\phi_x$  に対する  $\phi_m$  と  $\phi_s$  の関係は,

$$\phi_m - \phi_s = \phi_x \quad (7.10)$$

となり,

$\phi_c < \phi_m \leq 10$  における  $M(\phi_m)$  曲線に関しては,

$$\phi_x = \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \quad (7.11)$$

より,

$$\therefore M(\phi_m) = 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \quad (7.12)$$

$0 \leq \phi_s < \phi_c$  における  $S(\phi_s)$  曲線に関しては,

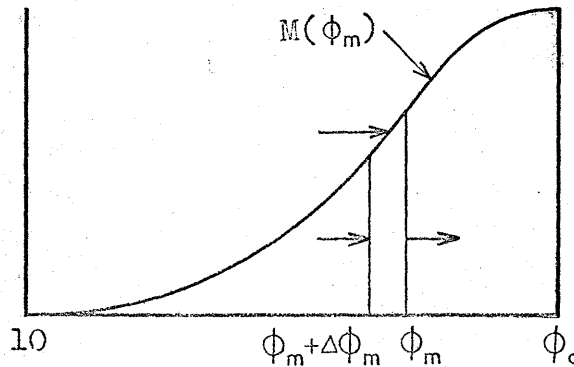
$$\phi_x = \frac{10(\phi_c - \phi_s)}{\phi_c} \quad (7.13)$$

より,

$$\therefore S(\phi_s) = 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_c - \phi_s)}{\phi_c} \right\} \quad (7.14)$$

と表わされる。

(i)  $M(\phi_m)$  曲線に関する計算



第 7.4 図 最大混合の部分



$$\phi_m + \Delta\phi_m \text{ における流入量} : F_e \left\{ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m + \Delta\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \right\} \cdot \Gamma_m(\phi_m + \Delta\phi_m)$$

$$\text{枝管からの流入量} : F_e \left( \frac{10}{10 - \phi_c} \right) \cdot E \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \cdot \Delta\phi_m \cdot 1$$

$$\phi_m \text{ における流出量} : F_e \left\{ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \right\} \Gamma_m(\phi_m)$$

$$\text{微小部分における反応量} : R \left\{ \Gamma_m(\phi_m) \right\} \cdot \frac{V}{\theta} \left\{ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \right\} \Delta\phi_m$$

物質収支式を考えると

$$F_e \left\{ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m + \Delta\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \right\} \Gamma_m(\phi_m + \Delta\phi_m) + F_e \left( \frac{10}{10 - \phi_c} \right) E \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \Delta\phi_m \cdot 1 \\ - F_e \left\{ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \right\} \Gamma_m(\phi_m) - R \left\{ \Gamma_m(\phi_m) \right\} \cdot \frac{V}{\theta} \left\{ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\} \right\} \Delta\phi_m = 0 \quad (7.15)$$

2次反応について考えると,

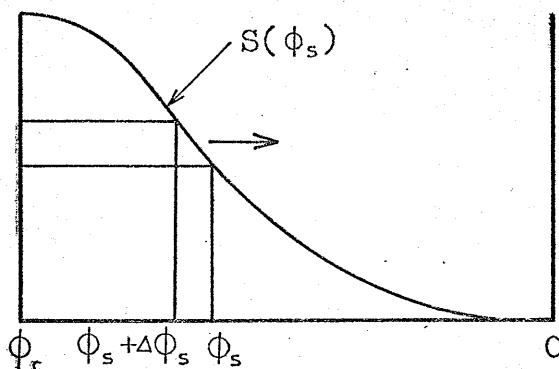
$$\frac{d\Gamma_m(\phi_m)}{d\phi_m} = \frac{\frac{10}{10 - \phi_c} E \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\}}{1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m - \phi_c)}{10 - \phi_c} \right\}} \left\{ \Gamma_m(\phi_m) - 1 \right\} + K \left\{ \Gamma_m(\phi_m) \right\}^2 \quad (7.16)$$

となり,  $\phi_m = 10$  の時,

$$\frac{d\Gamma_m(\phi_m)}{d\phi_m} = 0 \quad (7.17)$$

なる境界条件のもとで  $\phi_m = \phi_c$  の時の  $\Gamma_m(\phi_m)$  を計算すると, その時の  $\Gamma_m(\phi_c)$  は完全分離のモデルに流入される濃度となる。

(ii)  $S(\phi_s)$  曲線に関する計算



第7.5図 完全分離の部分

$\phi_s$ に関する微小部分からの流出量： $F_0\left(\frac{10}{\phi_c}\right)E\left\{\frac{10(\phi_c-\phi_s)}{\phi_c}\right\} \cdot \frac{1}{1/\Gamma_m(\phi_c)+K(\phi_c-\phi_s)} \cdot d\phi_s$

完全分離のモデルから流出する総流量：

$$\int_0^{\phi_c} F_0\left(\frac{10}{\phi_c}\right)E\left\{\frac{10(\phi_c-\phi_s)}{\phi_c}\right\} \cdot \frac{1}{1/\Gamma_m(\phi_c)+K(\phi_c-\phi_s)} d\phi_s$$

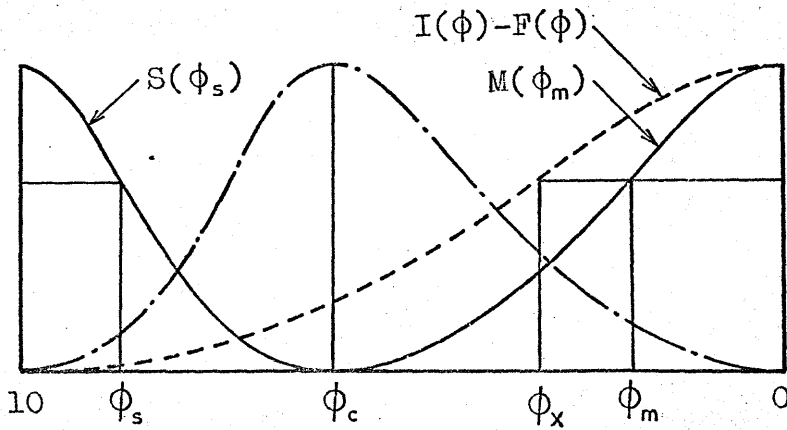
ゆえに、槽から流出する流体の濃度 $\Gamma_0$ は、

$$\Gamma_0 = \frac{10}{\phi_c} \int_0^{\phi_c} E\left\{\frac{10(\phi_c-\phi_s)}{\phi_c}\right\} \cdot \frac{1}{1/\Gamma_m(\phi_c)+K(\phi_c-\phi_s)} d\phi_s \quad (7.18)$$

となる。

#### (4) ミクロ混合モデルⅣ

ミクロ混合モデルⅢとは逆に先に完全分離を経過してから最大混合を経過すると考えたモデルである。第7.6図に示すようにある基準の時間 $\phi_c$ を考え、全ての流入流体が完全分離と最大混合を経過する時間の比が等しくなるように考えて $\phi_c$ を中心として $S(\phi_s)$ 、 $M(\phi_m)$ 曲線を作製する。



第7.6図 ミクロ混合モデルⅣ

$\phi_c \leq \phi_s < 10$ における $S(\phi_s)$ 曲線に関しては、

$$\phi_x = \frac{10(10-\phi_s)}{10-\phi_c} \quad (7.19)$$

より、

$$\therefore S(\phi_s) = 1 - F\left\{\frac{10(10-\phi_s)}{10-\phi_c}\right\} \quad (7.20)$$

$0 \leq \phi_m < \phi_c$  における  $M(\phi_m)$  曲線に関しては、

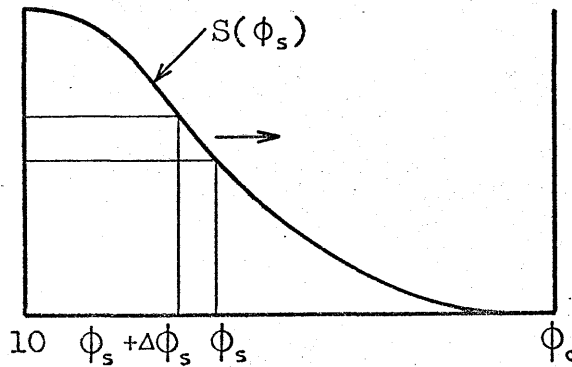
$$\phi_x = \frac{10\phi_m}{\phi_c} \quad (7.21)$$

より、

$$\therefore M(\phi_m) = 1 - F\left(\frac{10\phi_m}{\phi_c}\right) \quad (7.22)$$

と表わされる。

(i)  $S(\phi_s)$  曲線に関する計算



第 7.7 図 完全分離の部分

$\phi_s$  に関する微小部分からの流出量： $F_e\left(\frac{10}{10-\phi_c}\right) E\left\{\frac{10(10-\phi_s)}{10-\phi_c}\right\} \frac{1}{1+K(10-\phi_s)} d\phi_s$

流出口における総流出量： $\int_{\phi_c}^{10} F_e\left(\frac{10}{10-\phi_c}\right) E\left\{\frac{10(10-\phi_s)}{10-\phi_c}\right\} \frac{1}{1+K(10-\phi_s)} d\phi_s$

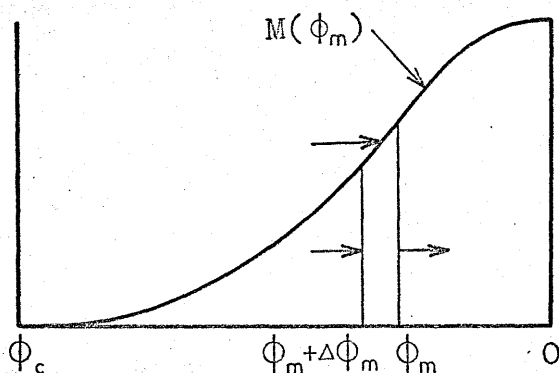
ゆえに完全分離の部分から流出される流出濃度  $\Gamma_s$  は、

$$\Gamma_s = \frac{\int_{\phi_c}^{10} F_e\left(\frac{10}{10-\phi_c}\right) E\left\{\frac{10(10-\phi_s)}{10-\phi_c}\right\} \frac{1}{1+K(10-\phi_s)} d\phi_s}{10 - \phi_c} \quad (7.23)$$

となる。

(ii-a)  $M(\phi_m)$  曲線に関する計算

完全分離の部分から流出した流体が一度均一な濃度になってから最大混合の部分に流入する場合について考える。



第 7.8 図 最大混合の部分

$$\phi_m + \Delta\phi_m \text{ における流入量} : F_e \left[ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m + \Delta\phi_m)}{\phi_c} \right\} \right] \Gamma_m(\phi_m + \Delta\phi_m)$$

$$\text{枝管からの流入量} : F_e \left( \frac{10}{\phi_c} \right) E \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \Gamma_s \cdot \Delta\phi_m$$

$$\phi_m \text{ における流出量} : F_e \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \cdot \Gamma_m(\phi_m)$$

$$\phi_m + \Delta\phi_m \sim \phi_m \text{ の反応量} : R \left\{ \Gamma_m(\phi_m) \right\} \frac{V}{\theta} \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \Delta\phi_m$$

物質収支式は

$$F_e \left[ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m + \Delta\phi_m)}{\phi_c} \right\} \right] \cdot \Gamma_m(\phi_m + \Delta\phi_m) + F_e \left( \frac{10}{\phi_c} \right) E \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \Gamma_s \Delta\phi_m$$

$$- F_e \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \Gamma_m(\phi_m) - R \left\{ \Gamma_m(\phi_m) \right\} \frac{V}{\theta} \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \Delta\phi_m = 0 \quad (7.24)$$

したがって、2 次反応では、

$$\frac{d\Gamma_m(\phi_m)}{d\phi_m} = \frac{\left( \frac{10}{\phi_c} \right) E \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right)}{1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right)} \left\{ \Gamma_m(\phi_m) - \Gamma_s \right\} + K \left\{ \Gamma_m(\phi_m) \right\}^2 \quad (7.25)$$

となるから、 $\phi_m = \phi_c$  の時

$$\frac{d\Gamma_m(\phi_m)}{d\phi_m} = 0 \quad (7.26)$$

となる境界条件のもとで、 $\phi_m = 0$  の時の  $\Gamma_m(\phi_m)$  を計算すると、槽からの流出流体の濃度  $\Gamma_0$  を求めることができる。

(ii-b)  $M(\phi_m)$  曲線に関する計算

(ii-a) の場合とは異なり、完全分離の部分から流出した流体は全く混合されずにそのまま最大混合の部分に流入する場合について考えると、

$$10 - \phi_s = \frac{\phi_m(10 - \phi_c)}{\phi_c} \quad (7.27)$$

となり、

$$\phi_m + \Delta\phi_m \text{ における流入量} : Fe \left[ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m + \Delta\phi_m)}{\phi_c} \right\} \right] \Gamma_m(\phi_m + \Delta\phi_m)$$

完全分離のモデルから流出してそのまま枝管として流入する量

$$: Fe \left( \frac{10}{\phi_c} \right) E \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \frac{1}{1 + K \frac{\phi_m(10 - \phi_c)}{\phi_c}} \cdot \Delta\phi_m$$

$$\phi_m \text{ における流出量} : Fe \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \Gamma_m(\phi_m)$$

$$\text{反応量} : R \{ \Gamma_m(\phi_m) \} \frac{V}{\theta} \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \Delta\phi_m$$

物質収支式は、

$$Fe \left[ 1 - F \left\{ \frac{10(\phi_m + \Delta\phi_m)}{\phi_c} \right\} \right] \Gamma_m(\phi_m + \Delta\phi_m) + Fe \left( \frac{10}{\phi_c} \right) E \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \frac{1}{1 + K \frac{\phi_m(10 - \phi_c)}{\phi_c}} \cdot \Delta\phi_m$$

$$- Fe \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \cdot \Gamma_m(\phi_m) - R \{ \Gamma_m(\phi_m) \} \frac{V}{\theta} \left[ 1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right) \right] \cdot \Delta\phi_m = 0 \quad (7.28)$$

と表わされる。2次反応では、

$$\therefore \frac{d\Gamma_m(\phi_m)}{d\phi_m} = \frac{\frac{10}{\phi_c} E \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right)}{1 - F \left( \frac{10\phi_m}{\phi_c} \right)} \left\{ \Gamma_m(\phi_m) - \frac{1}{1 + K \frac{\phi_m(10 - \phi_c)}{\phi_c}} \right\} + K \{ \Gamma_m(\phi_m) \}^2 \quad (7.29)$$

$\phi_m = \phi_c$  の時,

$$\frac{d\Gamma_m(\phi_m)}{d\phi_m} = 0 \quad (7.30)$$

なる境界条件のもとで  $\phi_m = 0$  の時の  $\Gamma_m(\phi_m)$  を計算すると、槽から流出する流体の濃度  $\Gamma_0$  を求めることができる。

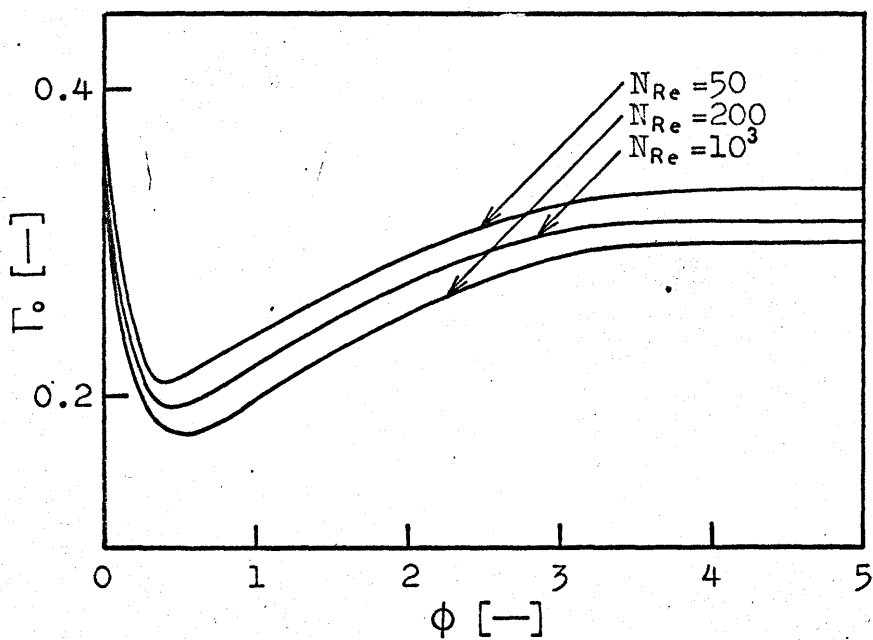
## 7.2.2 ミクロ混合モデルの解析と適用性

7.2.1 にしたがって完全分離と最大混合の両極限の間の値を表示する種々のミクロ混合モデルについて解析することができる。Weinstein らは完全分離と最大混合のモデルを直列に組み合わせた場合と並列に組み合わせたモデルを提出し、解析している。解析に必要な滞留時間分布としては、槽数 1, 2, 3, 5 の完全混合の槽列モデルと押し出し流れを考え、ミクロ混合を表示するパラメータ  $\phi_c = 0 \sim 4$  と流出濃度との関係を表示しているが、実験値との対応は全くなされていない。理論的には両極限の間の値を表示し得ることはわかるが、実際には、パラメータ  $\phi_c$  はどのような値となるかについての考慮が全くわからない。たとえば、2 次反応について考えると、 $\Gamma_0$  と  $\phi_c$  の関係は  $0 \leq \phi_c < 0.5$  までは急激に減少し、その後は徐々に増加して一定値となる。したがって、実際の反応槽における流出流体の濃度  $\Gamma_0$  を表現するのに必要な  $\phi_c$  を求めるためにどのような  $\phi_c$  の値について計算しておかなければならないか全くわからないし、 $\Gamma_0$  の値によっては  $\phi_c$  の値が 2 つ定まるが、いずれの値を用いればよいかわからない。第 5 章の 2 次反応の結果について考えると、 $NRe \leq 50$  では完全分離、 $NRe > 2 \times 10^3$  では最大混合のモデルで計算した結果にほとんど一致するので、 $50 < NRe \leq 2 \times 10^3$  について解析すればよいことがわかる。2 次反応の  $NRe = 50, 200, 10^3$  について (7.4) 式より  $\Gamma_0$  と  $\phi_c$  との関係を求めると第 7.9 図のようになる。その結果、 $\phi_c = 0 \sim 0.5$  では  $\Gamma_0$  は急激な減少曲線となり、 $\phi_c > 0.5$  では徐々に増加して一定の値となる。(2) のミクロ混合モデル II について (7.6), (7.7), (7.8), (7.9) 式より計算すると、ミクロ混合のパラメータ  $m$  について  $\Gamma_0$  は第 7.10 図のように表わされる。同様に (3) のミクロ混合モデル III と (4) のミクロ混合モデル IV について計算すると第 7.11 図のように表わされる。ここで、ミクロ混合モデル IV は (j - b) の完全分離の部分から流出した流体が全く混合されずにそのまま最大混合の部分に流入する場合についてのみ解析している。ミクロ混合モデル III ではミクロ混合のパラメータ  $\phi_c = 0$  の時最大混合のモデル、 $\phi_c = 1.0$  の時完全分離のモデルを表わす。逆に、ミクロ混合モデル IV では  $\phi_c = 0$  の時完全分離のモデル、 $\phi_c = 1.0$  の時最大混合のモデルを表わすことになるので、両者のモデルの計算値を第 7.11 図に示すように全体に対す

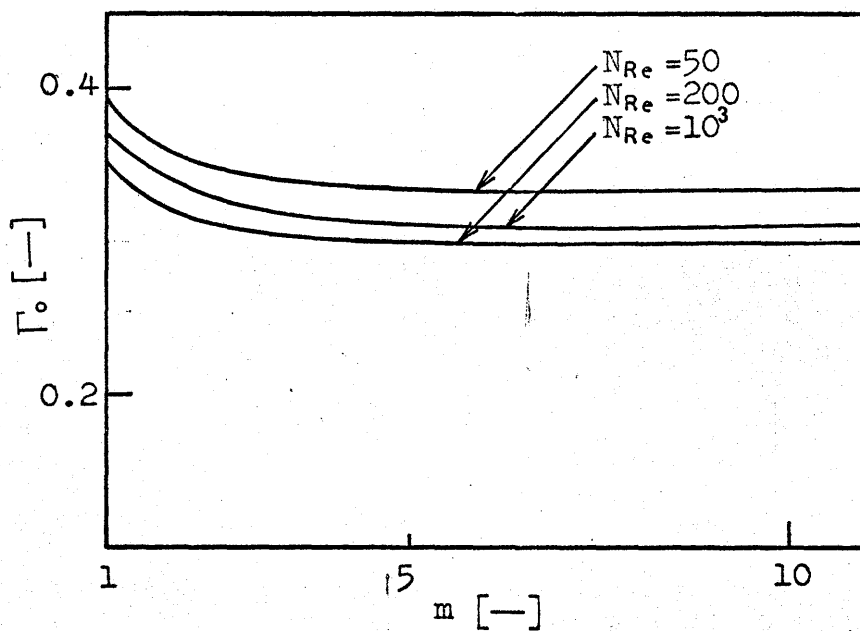
る完全分離の部分の占める割合 $\phi_{c.s.}$  をマイクロ混合のパラメータとして用いて表示している。

第7.9図、第7.10図、第7.11図に表わす各マイクロ混合モデルの計算値と第5章の2次反応、2枚パドルの反応率と対応させて各レイノルズ数に対するマイクロ混合のパラメータの値を求めた結果第7.12図のように表わされる。

第7.12図のように各レイノルズ数について得られたマイクロ混合モデルのパラメータの値を用いて過渡応答を計算すると第7.13図、第7.14図、第7.15図のように表わされ、マイクロ混合モデルI,II,IIIともに実験値をよく表示することがわかる。

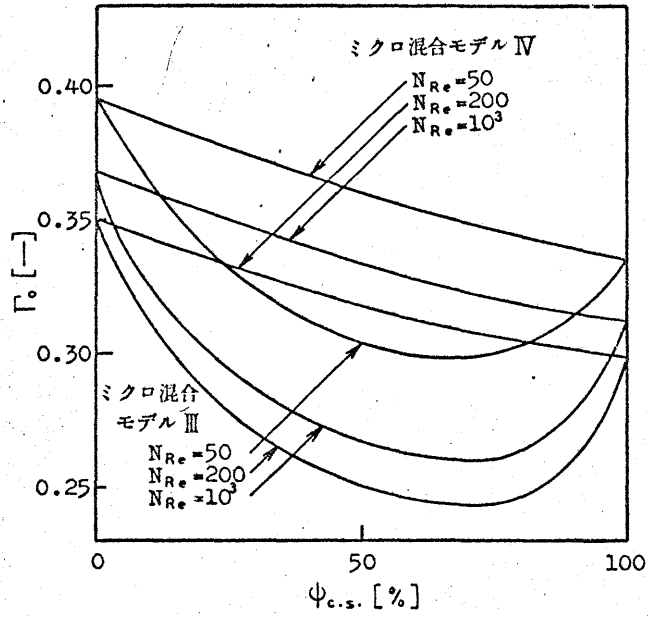


第 7.9 図 ミクロ混合モデル I の解析

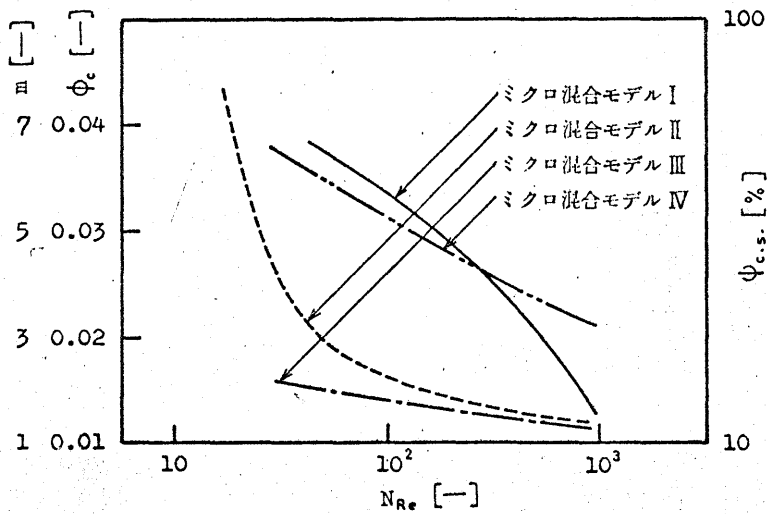


第 7.10 図 ミクロ混合モデル II の解析

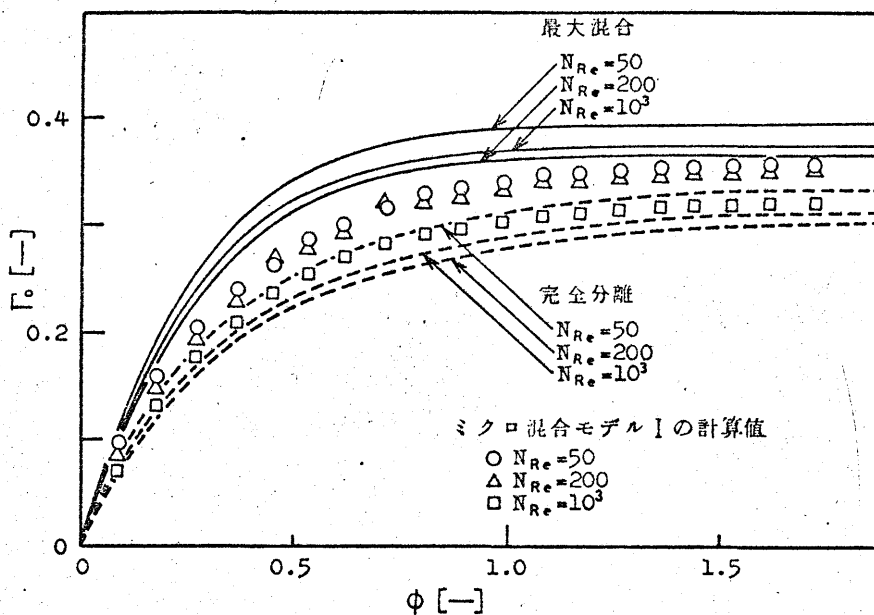




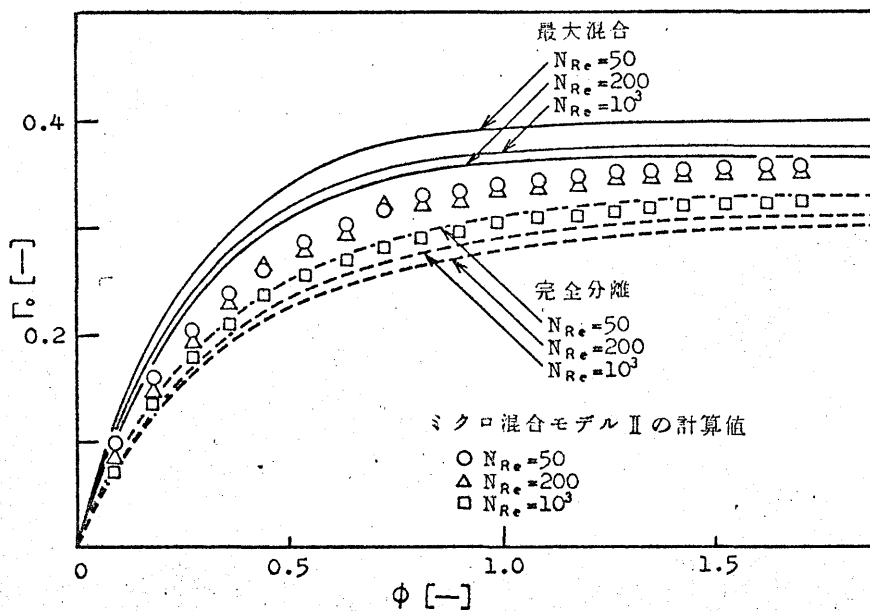
第 7.11 図 ミクロ混合モデル III, IV の解析



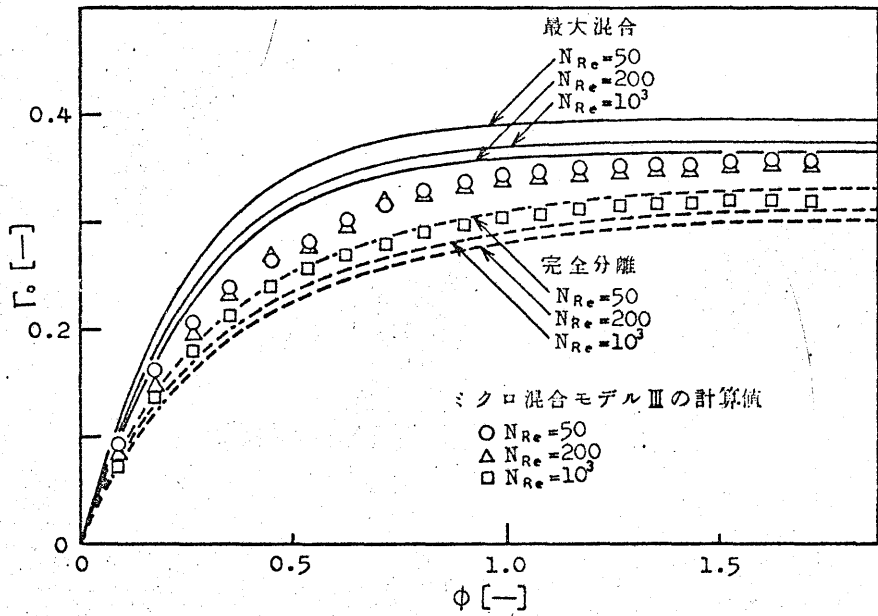
第 7.12 図 ミクロ混合モデルのパラメータの値



第 7.13 図 ミクロ混合モデル I の過渡応答



第 7.14 図 ミクロ混合モデル II の過渡応答



第7.15図 ミクロ混合モデルⅢの過渡応答

## § 7.3 物理的現象を考慮したマイクロ混合モデル<sup>3,5,6)</sup>

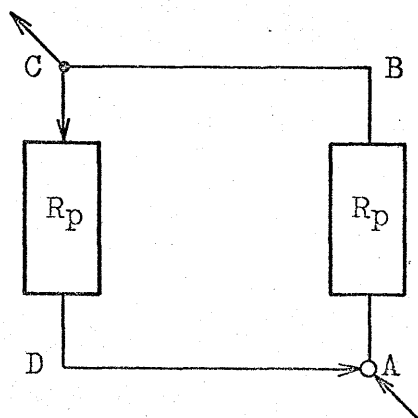
§ 7.2 にマイクロ混合を表示するモデルとして Weinstein らの提出したモデル以外に 3 つのモデルを提出し、それぞれのモデルについて解析した。これらのモデルは完全分離のモデルと最大混合のモデルを適当な割合で組み合わせたモデルである。すなわち、滞留時間分布あるいは  $I(\phi)$  曲線を用いて流入流体が両者のモデルを経過する時間あるいは  $I(\phi)$  曲線を等分した数などによってマイクロ混合を表示するパラメータとしている。したがって、それらのパラメータの値を用いれば実験値を一義的に表示することができるが、そのモデルは反応槽内の物理的現象を考慮したモデルではなく、反応率や過渡応答を一義的に表示するモデルであるために、反応槽内のマイクロ混合の現象を知ることができない。

実際に、非線形反応を一義的に表示する場合には槽内の物理的現象をも考慮したモデルの方が望ましいだろう。

### 7.3.1 ミクロ混合モデル

#### (1) I 領域のマイクロ混合モデル

第 1 章に述べた第 7.16 図に示すような I 領域のモデルの各点を A, B, C, D とする。



第 7.16 図 I 領域のマイクロ混合モデル

点 A は流入流とフィードバック流が合流する点である。点 C は流出流とフィードバック流が分岐する点である。点 A で流入流とフィードバック流と合流する場合には、それらの流体が混合される場合と全く混合されずにそのまま 2 つの流れとなって押し出し流れに入る場合とが考えられる。後

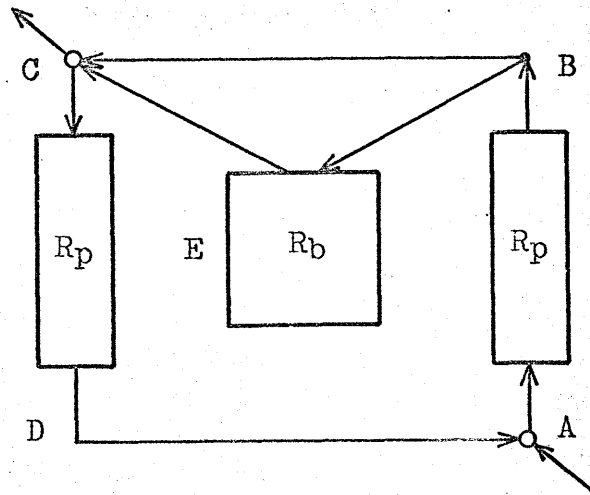
者の場合には押し出し流れの流出口の点Bで2つの流れが混合される場合と全く混合されずにそのまま2つの流れとなる場合が考えられる。また点Bで混合されず全く分離されたまま流れる場合には点Cは混合される場合と全く混合されない場合とが考えられ、後者の場合には点Dは混合される場合と全く混合されない場合とが考えられる。もし点Dを通過する流れが全く混合されずに分離されたままの流れの場合には、点Aで3つの分離された流れとなってそれぞれ押し出し流れに入ることになり、 $m_c$  回の循環に対しては  $m_c + 1$  個の分離した流れとなる。そこで、各点の混合状態を混合が行なわれる場合“混合 (Mixedness あるいはM)”と全く混合が行なわれない場合“分離 (Segregation あるいはS)”の2つに分けて考えてみる。ここで“混合”とは全ての流体が混合する意味で余命が同じもの同志が混合する最大混合 (Maximum Mixedness あるいはM. M.)とは異なり、“分離”とは流入流体が全く混合されない場合であり、年令の同じもの同志が混合する完全分離 (Complete Segregation あるいはC. S.)とは異なる。点AがMなら点BもMであり、点CがMなら点DもMであることに注目してそれらの組み合わせを考えると第7.1表のようになる。

第7.1表 I領域のモデルに関するSとMの組み合わせ

点 No.	A	B	C	D
1	S	S	S	S
2	S	S	S	M
3	S	S	M	M
4	S	M	M	M
5	M	M	M	M

## (2) II領域のミクロ混合モデル

第1章で述べた第7.17図に示すようなII領域のモデルの各点をI領域と同様にA, B, C, Dとし、完全混合の領域をEとする。



第 7.17 図 II 領域のミクロ混合モデル

点Aは流入流とフィードバック流が合流する点である。点Cは点Bから点Cへ直接流れた流れと完全混合の領域からの流れが合流し、流出流とフィードバック流とに分岐する点である。点Aで流入流れとフィードバック流れと合流する場合には、それらの流体が混合される場合と全く混合されずに押し出し流れに入る場合とが考えられる。点Aで混合が行なわれない場合には、分離した流れがそのまま押し出し流れから流出されて後、混合される場合と全く混合されない場合とが考えられる。点Cは点Bから点Cへ直接流れた流れと完全混合の領域からの流れが混合される場合と全く混合されない場合とが考えられる。点Cで全く混合が行なわれない場合には点Dは混合される場合と全く混合されない場合とが考えられる。また、完全混合の領域を完全分離と最大混合の状態に分けて考える。そこでI領域の場合と同様に点AがMなら点BもMであり、点CがMなら点DもMであることに注目してそれらの組み合わせを考えると第 7.2 表のようになる。

第7.2表     II 領域のマイクロ混合モデルに関するS, M, C, S., M. M., の組み合わせ

点あるいは No. 領域	A	B	C	D	E
1	S	S	S	S	C. S.
2	S	S	S	M	C. S.
3	S	S	M	M	C. S.
4	S	S	S	S	M. M.
5	S	S	S	M	M. M.
6	S	S	M	M	M. M.
7	S	M	S	S	C. S.
8	S	M	S	M	C. S.
9	S	M	M	M	C. S.
10	S	M	S	S	M. M.
11	S	M	S	M	M. M.
12	S	M	M	M	M. M.
13	M	M	S	S	C. S.
14	M	M	S	M	C. S.
15	M	M	M	M	C. S.
16	M	M	S	S	M. M.
17	M	M	S	M	M. M.
18	M	M	M	M	M. M.

(3) ■ 領域のマイクロ混合モデル

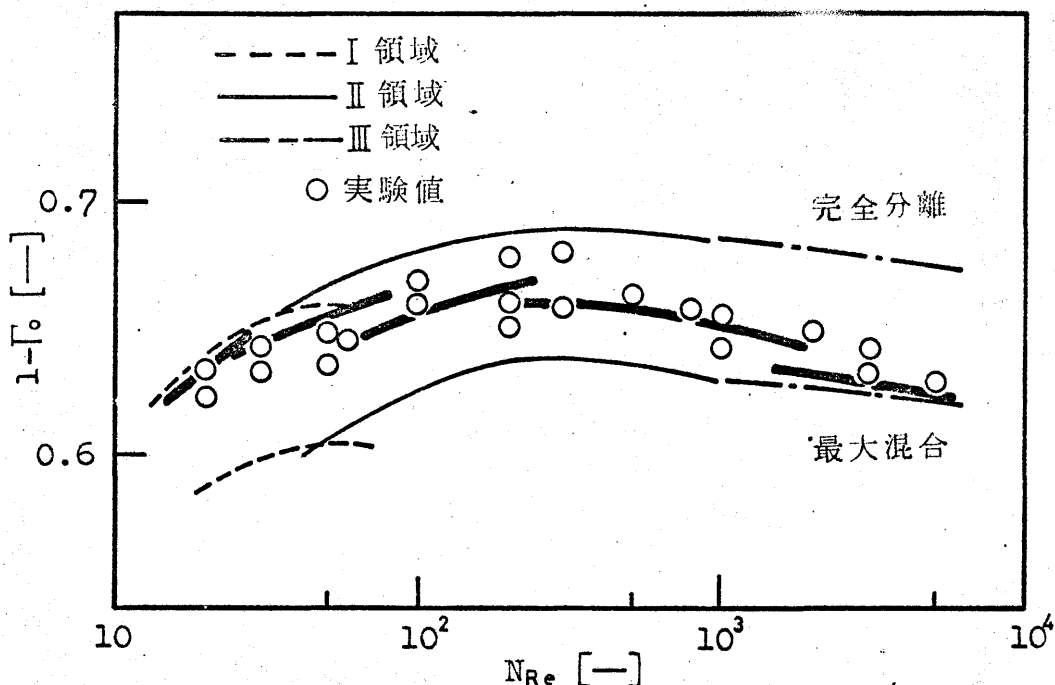
第1章で述べたII領域のモデルは混合点の混合状態には関係なく、完全混合領域が最大混合であるか完全分離であるかによって反応率が異なるので、I, II 領域のマイクロ混合モデルのように考える必要はない。

7.3.2    ミクロ混合モデルの解析と適用性

I 領域のマイクロ混合モデルは第7.1表の №. 1 ~ №. 5 に示すような各点の混合状態の組み合わせについて解析を行なうことができる。№.1 の場合には系全体を完全分離と考えた場合に近づく、№.5 の場合には系全体を最大混合と考えた場合に近づくだろう。また攪拌槽の流入口と流出口

そしてフローパターンを考えると点AとB, 点CとDの混合状態が等しいと考える方が適当と思われる。

第5章の2次反応, 2枚パドルの反応率について考えてみる。 $NR_e = 20, 50$ について解析すると,  $N_{\%1}$ は完全分離,  $N_{\%5}$ は最大混合の場合の値に近づき,  $N_{\%2}, N_{\%3}, N_{\%4}$ は完全分離と最大混合の場合の中間の値となる。その結果, 第7.18図に示すようにI領域の $NR_e < 30$ では系全体を完全分離と考えた場合, あるいは $N_{\%1}$ の場合で表示され,  $30 \leq NR_e < 80$ では $N_{\%2}$ あるいは $N_{\%3}$ で表示されることがわかり, 予想したように点AとB, 点CとDの混合状態が等しいことがわかる。



第7.18図 反応率に関するモデルの計算値と実験値

II領域のマイクロ混合モデルは第7.2表の $N_{\%1} \sim N_{\%18}$ に示すような各点の混合状態の組み合わせについて解析を行なうことができる。しかしながら, 解析の結果と実験値とを対応させることによって最も適当な組み合わせを選ぶことは容易ではない。そこで, I領域マイクロ混合モデルと同様に点Aと点Bの混合状態, 点Cと点Dの混合状態が等しい場合について検討すると第7.18図に示すように  $80 \leq NR_e < 200$  では $N_{\%2}, N_{\%3}, N_{\%6}$ ,  $200 \leq NR_e < 2 \times 10^3$  では $N_{\%6}$ で表示されることがわかる。III領域については系全体を最大混合と考えた場合に近づくので, それらの結果をまとめると第7.3表のようになる。



第7.3表 レイノルズ数に関するS・M・C・S・M・Mの組み合わせ

領域 点 No.	I			II				III
	$N_{Re} \sim 30$	$30 \sim 80$		$80 \sim 200$			$200 \sim 2 \times 10^3$	$2 \times 10^3 \sim$
	1 (完全分離)	2	3	2	3	6	6	(最大混合)
A	S	S	S	S	S	S	S	
B	S	S	S	S	S	S	S	
C	S	S	M	S	M	M	M	
D	S	M	M	M	M	M	M	
完全混合 の領域				C. S.	C. S.	M. M.	M. M.	

第7.3表からわかるように $N_{Re}$  非常に低い領域から非常に高い領域までの実験値を不連続的ではあるが、物理的現象を考慮したマイクロ混合モデルによって簡単に表わされることがわかる。またI領域について考えると、 $N_{Re} < 30$ では系全体を完全分離と考えた場合あるいは $\%1$ 、 $30 \leq N_{Re} < 80$ では $\%3$ と考えた場合に一致し、II領域について考えると、 $80 \leq N_{Re} < 200$ では $\%3$ あるいは $\%6$ 、 $200 \leq N_{Re} < 2 \times 10^3$ では $\%6$ 、 $N_{Re} \geq 2 \times 10^3$ では系全体を最大混合と考えた場合に一致することがわかり、混合点AとBあるいはCとDの混合状態が等しいと考えることができる。

以上のことから、逆に反応槽内のマイクロ混合の影響を予測することもできる。 $N_{Re} < 30$ ではマイクロ混合の影響が全くなく、全ての混合点が“分離”の状態であり、 $30 \leq N_{Re} < 80$ では流出口付近で流体が混合する。さらに、 $80 \leq N_{Re} < 200$ では完全混合の領域が関係するが、その完全混合の領域は完全分離の状態であり、 $N_{Re}$ が大きくなって $N_{Re} = 2 \times 10^3$ に近づくにしたがって完全混合の領域は最大混合の状態となり、 $N_{Re} > 2 \times 10^3$ ではマイクロ混合の影響が最大となり、系全体が最大混合の状態となることがわかる。

## § 7.4 結 言

第5章の反応率および過渡応答の結果からわかるように低レイノルズ数、高レイノルズ数以外の範囲のレイノルズ数では反応率および過渡応答は完全分離と最大混合の両極限の間の値を示す。すなわち、攪拌槽の混合過程を考えて滞留時間分布によって表示したモデルではマイクロ混合が影響す

る反応を一義的に表示することはできない。Weinsteinらは完全分離と最大混合のモデルを適当な割合で組み合わせることによって表示しようと試みたが、実験値による検証がなされていないのでそのモデルがどの程度実験値を表示し得るか、広い範囲のレイノルズ数を表示するためにパラメータの値はどのように変えなければならないかについては全く検討がなされていない。そこで、Weinsteinらのモデル、I(φ)曲線をm等分するマイクロ混合モデルⅡ、I(φ)曲線を完全分離の部分と最大混合の部分に分けたマイクロ混合モデルⅢとⅣについて、マイクロ混合を表示するパラメータの値を種々変えて $\Gamma_0$ の計算をし、等温2次反応の結果と対比させることによって未知のマイクロ混合を表示するパラメータの値をレイノルズ数について表示した。次に、それらのパラメータの値を用いて過渡応答を計算した結果、いずれのモデルともに実験値をよく表示することがわかったが、Weinsteinらのモデルは $\phi \leq \phi_c$ における立ち上りの状態が完全分離の値に一致して実験値とわずかな差ではあるが差異が認められる。しかしながら、 $\phi_c < 0.5$ であるので、立ち上りのわずかな差異のみからモデルが不適当とは断定できない。

以上のように、完全分離と最大混合のモデルを適当な割合で組み合わせたマイクロ混合モデルによってマイクロ混合が影響する場合の反応率および過渡応答を表示することができるとわかったが、これは単にモデルによって反応率および過渡応答を表現したのであって、これらのことから攪拌反応槽内のマイクロ混合の状態を知ることができない。また非線形反応を表現するのに混合のモデルと上述のマイクロ混合モデルを2つ用いるのは適当ではない。そこで、攪拌反応槽内のフローパターンを考慮した物理的現象をも表示するモデルとして§7.3のようなフローパターンを考慮して作製された混合モデルの混合点および分岐点を“混合する場合”と“全く混合しない場合”とに分け、羽根を中心とした完全混合の領域を完全分離と最大混合とに分けて解析した結果、このような簡単なモデルでも非線形反応を一義的に表示することができるとわかった。ここでは等温反応についてマイクロ混合モデルの考察を行なっているが、濃度に関する式以外に温度に関する式を用いると非等温反応の場合にも十分表示できると考えられる。

## 第 7 章      使   用   記   号

$E(\phi)$	: 滞留時間分布	[—]
$F_e$	: 流入流量	[ $V_{\text{sec}}$ ]
$F(\phi)$	: $= \int_0^{\infty} E(\phi) d\phi$	[—]
$I(\phi)$	: $= 1 - F(\phi)$	[—]
$K$	: ダムケーラ数	[—]
$M(\phi_m)$	: 最大混合の部分の $I(\phi)$	[—]
$m$	: 等分数	[—]
$mc$	: 循環回数	[—]
$N_{Re}$	: レイノルズ数	[—]
$R$	: 反応速度	[ $\text{g-moles/l. sec}$ ]
$R_b$	: 完全混合領域	[—]
$R_p$	: 押し出し流れ領域	[—]
$V$	: 槽の容積	[ l ]
$S(\phi_s)$	: 完全分離の部分の $I(\phi)$	[—]
$\alpha^*$	: 年令の無次元数	[—]
$\Gamma, \Gamma(\phi)$	: 濃度の無次元数	[—]
$\Gamma_j$	: $j$ 番目の区分の流出濃度の無次元数	[—]
$\Gamma_0$	: 反応槽からの流出濃度の無次元数	[—]
$\Gamma_s$	: 完全分離のモデルからの流出濃度の無次元数 ( $= \int_0^{\phi_c} \Gamma(\phi) E(\phi) d\phi $ ) (第 7.1 図参照)	[—]
$\Gamma_m(\phi)$	: 最大混合のモデル内の濃度の無次元数 ( 第 7.1 図参照 )	[—]
$\Gamma_m(\phi_c)$	: 最大混合のモデルからの流出濃度の無次元数 ( 第 7.1 図参照 )	[—]
$\Gamma_m(\phi_m)$	: ミクロ混合モデルⅢ,Ⅳ の最大混合の部分における濃度の無次元数	[—]
$\theta$	: 見掛け上の平均滞留時間	[ sec ]
$\lambda^*$	: 余命の無次元数	[—]
$\phi$	: 時間の無次元数	[—]

$\phi_c$	: ミクロ混合のパラメータ	[—]
$\phi_j$	: j 番目の区分の無次元時間 (第 7.2 図参照)	[—]
$\phi_m$	: ミクロ混合モデルⅢ,Ⅳの最大混合の部分における時間の 無次元数(第 7.3 図, 第 7.6 図参照)	[—]
$\phi_s$	: ミクロ混合モデルⅢ,Ⅳの完全分離の部分における時間の 無次元数(第 7.3 図, 第 7.6 図参照)	[—]
$\phi_x$	: ミクロ混合モデルⅢ,Ⅳの時間の無次元数 (第 7.3 図, 第 7.6 図参照)	[—]
$\phi_{c.s.}$	: 全体に対する完全分離の部分の占める割合	[—]

## 第 7 章 引 用 文 献

- 1 市川, 山崎, 平塚, 福住 : 化学工学協会第5回総合シンポジウム要旨集, p. 85(1966)
- 2 LaRosa, P. & Manning, F. : Can. J. Chem. Eng., 42, 65(1964)
- 3 高松, 沢田 : 化学工学, 30, 1025(1966)
- 4 高松, 長谷川, 沢田, 出雲崎 : 化学工学協会第33年会要旨集第2分冊, p. 185(1968)
- 5 高松, 沢田 : 化学工学, 32, 1115(1968)
- 6 高松, 沢田, 長谷川, 出雲崎 : 化学工学協会第34年会要旨集, 第2分冊P. 225(1969)
- 7 Weinstein, H. & Adler, R. : Chem. Eng. Sci., 22, 65(1967)
- 8 Worrell, G. & Eagleton, L. : Can. J. Chem. Eng., 254(1964)

## 付録 熱量法による非等温反応の物性値の測定

### § 1 物性値の測定方法

非等温反応に関して反応熱や活性化エネルギーが大きく、反応速度が適当な大きさにて反応次数や化学量論比が明確な反応系はほとんどない。また連続操作で不可逆発熱反応を行なわせ、その反応率および過渡応答を求める場合に短時間の間隔でサンプリングして化学的に定量分析するにはサンプリングした試料は反応を一時停止させなければならないが、適当な反応停止剤がない。

回分操作によって発熱反応の実験を行なって反応系の物性値を決定する方法としては、Cohenら<sup>1)</sup>がすでに報告しているように、反応が進むにつれて発熱するために温度が上昇することを利用した温度測定による物性値の測定方法、すなわち熱量法 (Calorimetric method) が考えられる。もし温度と反応速度の関係がアレニウス型の因子  $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  によって与えられるならば、断熱系の質量とエネルギー収支の法則の適用は2成分系の反応について次式のように表わされる。

$$\frac{dC_A}{dt} = - \left[ Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(C_A, C_B) \right] \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{(\Delta H) V}{V \rho C_P + M_P} \left[ Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(C_A, C_B) \right] \quad (2)$$

ここで、

$Z$  :  $n$  次反応速度の頻度因子  $[(l/g\text{-mole})^{n-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$

$E$  : 活性化エネルギー  $[\text{cal}/g\text{-mole}]$

$R$  : 気体定数  $[\text{cal}/g\text{-mole} \cdot ^\circ\text{K}]$

$(\Delta H)$  : 発熱量 (発熱反応の場合  $(\Delta H) < 0$ , 吸熱反応の場合  $(\Delta H) > 0$ )  
 $[\text{cal}/g\text{-mole}]$

$M_P$  : 熱量計の熱容量  $[\text{cal}/^\circ\text{C}]$

次の仮定を考える。

(i) 反応溶液の  $\rho C_P$  は一定である。

たとえば、純水の  $\rho C_P$  は  $10 [^\circ\text{C}]$  の時  $1.002$ ,  $40 [^\circ\text{C}]$  の時  $1.0065$  でわずか  $0.45\%$  変化するだけである。

(ii) 反応溶液の温度と濃度は均一であり、熱量計の壁温は溶液の温度と常に等しい。

(1)式に  $\beta = - \frac{(\Delta H) V}{V \rho C_P + M_P}$  を掛けて、(2)式に加えると

$$\frac{d(T + \beta C_A)}{dt} = 0 \quad (3)$$

初期条件として、

$$C_A(t=0) = C_{Ai} \quad (4)$$

$$T(t=0) = T_i \quad (5)$$

より、

$$T = T_i + \beta(C_{Ai} - C_A) \quad (6)$$

反応が完了した時の温度  $T_\infty$  を考えると、

$$T_\infty = T_i + \beta C_{Ai} \quad (7)$$

そこで、

$$T = \frac{T_i + T_\infty}{2} \equiv T_{1/2} \quad (8)$$

なる時間では、

$$C_{A, 1/2} = \frac{C_{Ai}}{2} \quad (9)$$

となる。すなわち最終温度上昇の半分だけ温度が上昇した時、濃度  $C_A$  は初期濃度の半分になっている。

化学量論式より、

$$\alpha_S \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} \quad (10)$$

が成り立つ。 $\alpha_S$  は A 成分が 1 モルに対して B 成分が反応するモル数である。もし初濃度  $C_{Ai}$ 、 $C_{Bi}$  が化学量論比で与えられたならば、(10)式より

$$C_B = \alpha_S C_A \quad (11)$$

となる。反応速度がA成分についてa次、B成分についてb次ならば、全体として $n = a + b$ 次反応と考えられ、次式のように表わされる。

$$\frac{dC_A}{dt} = -Z \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \alpha_S^b C_A^n \quad (12)$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta Z \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \alpha_S^b C_A^n \quad (13)$$

### (1) $\alpha_S$ の測定

反応溶液の全容積を一定に保ちながらA成分の溶液の体積分率 $\delta$ を種々変化させて一連の反応の実験を行なう。 $\delta$ に対して全温度上昇 $\Delta T$ をプロットすれば、化学量論比が満足される点で最大の温度上昇が得られる。すなわち

$$\alpha_S = \frac{C_{B1} V_B}{C_{A1} V_A} = \frac{(1-\delta) C_{B1}}{\delta C_{A1}} \quad (14)$$

### (2) ( $\Delta H$ )の測定

(7)式の関係、

$$\Delta T = T_\infty - T_i = -\frac{(\Delta H) V}{V \rho C_P + M_P} C_{A1} \quad (15)$$

より、温度上昇を測定すれば( $\Delta H$ )を求めることができる。

### (3) Eの測定

(13)式は

$$\log \frac{dT}{dt} = \log \beta Z \alpha_S^b C_A^n - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (16)$$

$T = T_{1/2}$ については、

$$\log \frac{dT_{1/2}}{dt} = \log \beta Z \alpha_S^b C_A^n - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_{1/2}} \quad (17)$$

となる。したがって、初期濃度を一定として初期温度を変える一連の実験を行なった場合、 $\beta Z \alpha_S^b C_A^n$ は一定であるから $T = T_{1/2}$ における $\frac{dT_{1/2}}{dt}$ の値を求めて $\log \frac{dT_{1/2}}{dt}$ と $\frac{1}{T_{1/2}}$ をプロットすると直線関係が得られるので、次式よりEを求めることができる。

$$E = \frac{2.303R \Delta(\log \frac{dT_{1/2}}{dt})}{\Delta(\frac{1}{T_{1/2}})} \quad (18)$$



#### (4) n の測定

(13)式より

$$\log \frac{dT_{1/2}}{dt} = \log \beta Z \alpha_s^b - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_{1/2}} + n \log \left( \frac{C_{A1}}{2} \right) \quad (19)$$

したがって、 $T_{1/2}$ を一定として  $\log \frac{dT_{1/2}}{dt}$  と  $\log C_{A1}$  をプロットすると、直線関係となりその傾きから反応次数  $n$  が得られる。実際には、 $T_{1/2}$  を一定にすることは難しいので、(3)の  $E$  の測定の時種々の初期濃度  $C_{A1}$  についてもプロットしておき、同じ  $T_{1/2}$  の時の  $\log \frac{dT_{1/2}}{dt}$  の値を読みとって  $\log \frac{dT_{1/2}}{dt}$  と  $\log C_{A1}$  の関係から求める。

#### (5) Z の測定

$Z$  の値は得られた  $\alpha_s$  ,  $(4H)$  ,  $E$  ,  $n$  の値を(13)式に代入して計算することができる。

以上のようにして得られた物性値を検討する場合には、それらの値を(13)式に代入して温度と時間の関係を計算し、実験値と比較すればよい。

## § 2 物性値の実験方法および実験結果

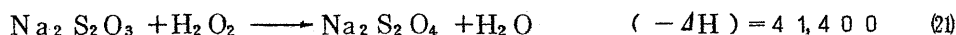
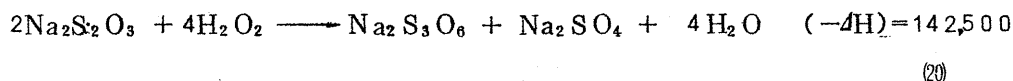
発熱反応物質について考えると、有機関係では合成反応および酸化還元反応がある。有機の合成反応は操作条件を一律にしておかなければ、反応率が変動しやすく熱量法の適用が難しい。簡単な有機の発熱反応としてはエステル化反応があるが、発熱量が小さい上に反応が緩やかで平衡に達するまでに常温では数日かかる。酸化還元反応としては重クロム酸カリウムおよび過マンガン酸カリウム硫酸酸性溶液などは酸化力が強く、高発熱反応系で反応速度が速い。同様なことが過塩素酸、過酸素酸、沃素酸、次亜塩素酸などの酸化剤にも言える。過酸化水素は安価であるが酸化力もさほど強くなく、それに対する還元剤は亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、塩化第1錫、モール塩などが上げられるが、塩化第1錫は加水分解を起しやすく、塩酸酸性溶液にしておかなければならない上に錯イオンを作りやすく、何種類かの副反応が生じやすい。

以上のことを考慮してチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応および亜硫酸ナトリウムと過酸化水素の2つの反応系について第1図のような熱量計で実験を行なった。1〔1〕のデュワー瓶を熱量計として使用する。変速モータを用いてガラスのプロペラ型攪拌機で熱量計内を完全混合の状態にし、熱量計内の温度はサーミスタで測定して記録計により記録する。記録計の精度は±0.1〔℃〕温度測定範囲は0～60〔℃〕である。熱量計の熱容量を測定するためニクロム線をコイル状にし

たものを0.6〔l〕の水を入れた熱量計に入れる。13.50〔V〕の電圧をニクロム線の両端にかけて2.50〔A〕の電流を360秒間コイルに流した時、4.68〔℃〕の水温が上昇したことから熱容量 $M_P = 20$ 〔cal/℃〕が得られる。外界への熱損失を測定するために熱量計に60〔℃〕の水0.6〔l〕を入れて20分間放置する。その時の温度低下は1.1〔℃〕で3分間の実験中の最大熱損失は0.2〔℃〕程度となり、無視できることがわかる。

## 2.1 チオ硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応<sup>2)</sup>

0.4〔g-moles/l〕のチオ硫酸ナトリウムの水溶液、0.8〔g-moles/l〕の過酸化水素の水溶液を作製する。両溶液 $V_A, V_B$ を熱量計で混合させる際に両溶液の容積の和が0.6〔l〕となるようにして過酸化水素の量 $V_B$ を0.01〔l〕ずつ変化させて反応させる。その時の最大温度上昇 $\Delta T$ を求めると $V_B$ と $\Delta T$ の関係は第1表のようになり、第2図のように表わされる。第2図より最大の温度上昇の点から $\alpha_S$ は1.96となるが、溶液の体積測定誤差、熱量計への溶液の注入に生ずる体積損失、その他溶液の濃度、最大温度上昇点、温度上昇などの測定誤差を考えると $\alpha_S = 1.96 \pm 0.03$ と考えられる。化学量論比を満たすような両溶液を作る。同一温度の両溶液を0.3〔l〕ずつ熱量計内で混合させて反応を行なわせ $\Delta T$ を測定すれば、(5)式から $(-\Delta H)$ を求めることができる。ここで、 $\alpha_S$ の値は整数値とはならず、2よりわずかに小さいことからわずかではあるが副反応が伴うと考えられる。この反応機構を考えると、次の2つの反応が同時に起るだろう。



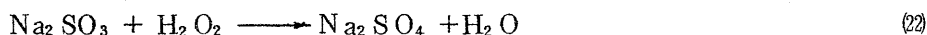
$\alpha_S = 1.96$ から上の反応のチオ硫酸ナトリウムのモル数に対する下の反応のチオ硫酸ナトリウムのモル数は0.0417となる。これから発熱量を求めると138,500〔cal/g-mole〕となる。各初濃度が0.314〔g-moles/l〕、0.622〔g-moles/l〕のチオ硫酸ナトリウムと過酸化水素水溶液を0.3〔l〕ずつ反応させると、20.8〔℃〕の温度上昇が得られ、かつ $M_P = 20$ 〔cal/℃〕であることから発熱量は137,000〔cal/g-mole〕となるので、実験値の2%以内に入る。第2表は活性化エネルギーと反応次数を決定するためになされた一連の実験データである。チオ硫酸ナトリウムの初期濃度をパラメータとして $\log \frac{dT_{1/2}}{dt} + \frac{1}{T_{1/2}}$ をプロットすると第3図となり、ほぼ直線が得られその傾きから活性化エネルギー $E = 1.830 \times 10^4$ 〔cal/g-mole〕

となる。第3図の同一温度すなわち  $\frac{1}{T_{1/2}} = 3.25 \times 10^{-3}$  の各初期濃度における  $\frac{dT_{1/2}}{dt}$  を読むと第3表のようになり、 $\log \frac{dT_{1/2}}{dt}$  と  $\log C_{A1}$  は第4図のように表わされその傾きより反応次数は2となる。したがって、この反応系は総括的には2次反応であり、各反応物質に関しては1次反応であることがわかる。

以上のようにして得られた  $\alpha_S = 1.96$  [—],  $(-4H) = 137,000$  [cal/g-mole],  $E = 18,300$  [cal/g-mole],  $n = 2$ ,  $b = 1$ ,  $V = 0.6$  [l],  $\rho = 10^3$  [g/l],  $C_P = 1$  [cal/g·°C],  $M_P = 20$  [cal/°C] を(3)式に代入すると、 $Z = 6.850 \times 10^{11}$  [l/g-mole·sec] が得られる。また初期条件として  $C_{A1} = 0.16$  [g-moles/l],  $T = 283$  [°K] を用いて(3)式より温度上昇と時間の関係を計算し、実験値と比較すると第5図のようになり、非常によく一致することから各物性値の妥当性が確かめられる。

## 2.2 亜硫酸ナトリウムと過酸化水素の反応

2.1の反応と同様に亜硫酸ナトリウムの水溶液と過酸化水素の水溶液の反応を考えてみる。第4表は化学量論比を求めるための実験値で第6図からわかるように最大温度上昇点から  $\alpha_S = 1.00$  となり、測定誤差などを考えると  $\alpha_S = 1.00 \pm 0.02$  と考えられ。したがって、この反応系は他の副反応はほとんどなく次式の反応が主となる。



発熱量は各初濃度が  $0.5$  [g-moles/l] の水溶液を  $0.3$  [l] ずつ混合させた時、 $20.9$  [°C] の温度上昇が得られるから  $(-4H) = 86,400$  [cal/g-mole] となる。第5表は活性化エネルギーと反応次数を決定するのになされた一連の実験値である。亜硫酸ナトリウムの初期濃度をパラメータとして  $\log \frac{dT_{1/2}}{dt}$  と  $\frac{1}{T_{1/2}}$  をプロットすると第6図に示すようにほぼ直線が得られ、その傾きから活性化エネルギーを求めると  $E = 15,250$  [cal/g-mole] となる。第7図で  $\frac{1}{T_{1/2}} = 3.33 \times 10^{-3}$  の同一温度で各初期濃度における  $\frac{dT_{1/2}}{dt}$  を読むと第6表となり、 $\log \frac{dT_{1/2}}{dt}$  と  $\log C_{D1}$  をプロットすると第7図のようになり、その傾きから反応次数  $n = 2$  が得られる。この反応系は総括的には2次反応であり、各反応物質に関しては1次反応であることがわかる。

以上の各定数を(3)式に代入すると  $Z = 4.18 \times 10^{10}$  [l/g-mole·sec] となり、初期条件として  $C_{D1} = 0.2$  [g-moles/l],  $T_1 = 293$  [°K] を用いて(3)式より温度上昇と時間の関係を計算し、実験値と比較すると第9図のようになり、非常に一致することから各物性値の妥当性が確かめられる。

第1表 化学量論比の測定

$V_A$	$V_B$	$dT$
0.300	0.300	27.30
0.298	0.302	27.50
0.296	0.304	27.72
0.294	0.306	27.60
0.292	0.308	27.41
0.290	0.310	27.21

第2表 活性化エネルギーの測定

$C_{Ai}$	$C_{Bi}$	$T_{1/2}$	$\frac{1}{T_{1/2}} \times 10^{-3}$	$\frac{dT_{1/2}}{dt}$
0.203	0.404	300.76	3.325	0.1230
		304.46	3.285	0.1800
		309.26	3.234	0.3180
		313.71	3.188	0.3800
		319.11	3.134	0.6400
0.157	0.311	297.96	3.356	0.0603
		304.21	3.287	0.1016
		308.36	3.243	0.1557
		312.41	3.201	0.1985
0.104	0.206	299.16	3.343	0.0272
		308.66	3.240	0.0640

第3表 反応次数の測定

$C_{Ai}$	$\log C_{Ai}$	$\frac{dT_{1/2}}{dt}$	$\log \left( \frac{dT_{1/2}}{dt} \right)$
0.203	-0.692	0.235	-0.610
0.157	-0.804	0.135	-0.870
0.104	-0.983	0.060	-1.222

第4表 化学量論比の測定

$V_D$	$V_B$	$4T$
0.340	0.260	15.95
0.330	0.270	16.30
0.320	0.280	16.70
0.310	0.290	16.75
0.300	0.300	15.55
0.290	0.310	15.40

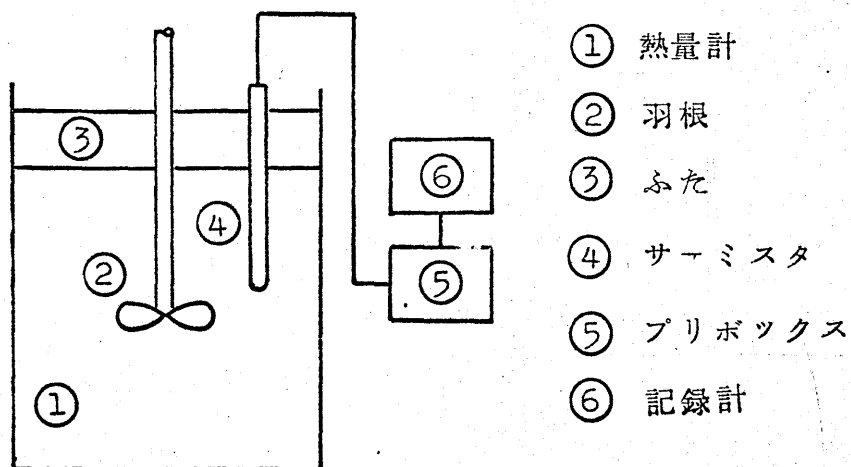
第5表 活性化エネルギーの測定

$C_{D1}$	$C_{B1}$	$T_{1/2}$	$\frac{1}{T_{1/2}} \times 10^{-3}$	$\frac{dT_{1/2}}{dt}$
0.097	0.099	289.91	3.449	0.0272
		292.56	3.418	0.0330
		294.81	3.392	0.0410
		298.16	3.354	0.0569
		300.66	3.326	0.0740
		302.26	3.308	0.0812
0.150	0.154	291.96	3.425	0.0747
		294.31	3.398	0.0893
		296.31	3.375	0.1000
		299.01	3.344	0.1570
		301.36	3.318	0.1651
		304.56	3.283	0.2250
0.198	0.201	293.01	3.413	0.1440
		295.21	3.387	0.1842
		298.06	3.355	0.2111
		300.16	3.332	0.2531
		301.91	3.312	0.2830
		304.16	3.288	0.3770

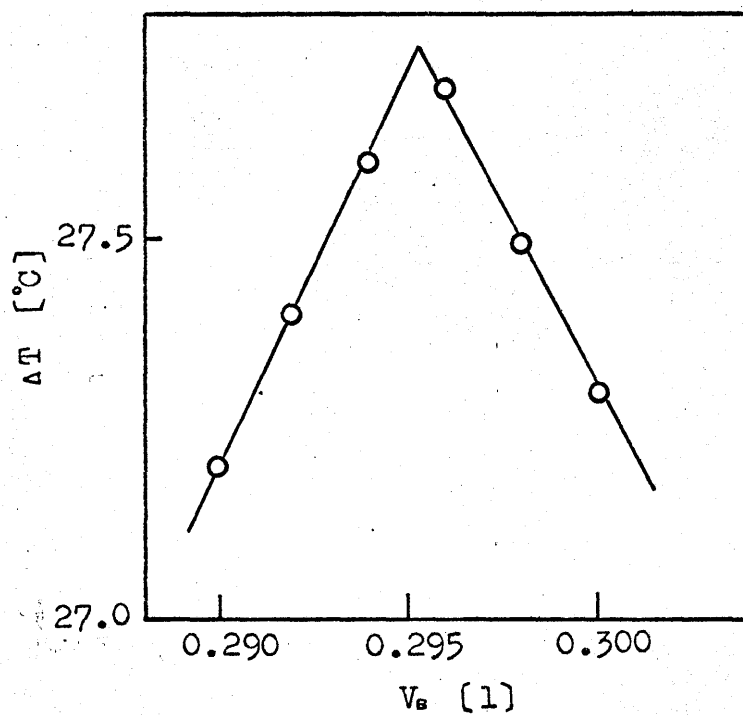
$C_{D1}$	$C_{B1}$	$T_{1/2}$	$\frac{1}{T_{1/2}} \times 10^{-3}$	$\frac{dT_{1/2}}{dt}$
		30676	3.260	0.4332
0.251	0.249	29581	3.381	0.2950
		29761	3.360	0.3492
		29961	3.338	0.4500
		30196	3.312	0.5301
		30476	3.281	0.6472
		30676	3.260	0.7380
0.300	0.297	29731	3.363	0.5000
		29931	3.341	0.5400
		30126	3.319	0.6301
		30361	3.294	0.7201
		30626	3.265	0.9673
		30891	3.237	0.9930

第6表 反応次数の測定

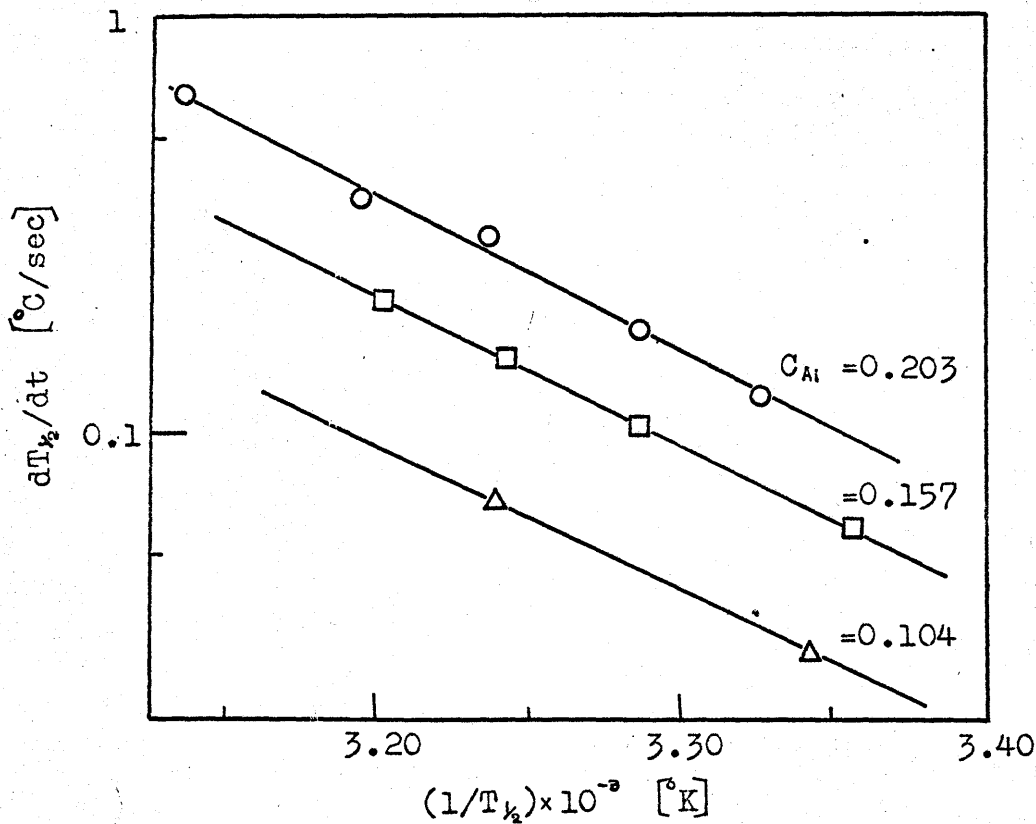
$C_{D1}$	$\log C_{D1}$	$\frac{dT_{1/2}}{dt}$	$\log\left(\frac{dT_{1/2}}{dt}\right)$
0.097	- 1.010	0.067	- 1.174
0.150	- 0.824	0.155	- 0.847
0.198	- 0.702	0.260	- 0.585
0.251	- 0.601	0.440	- 0.356
0.300	- 0.522	0.601	- 0.222



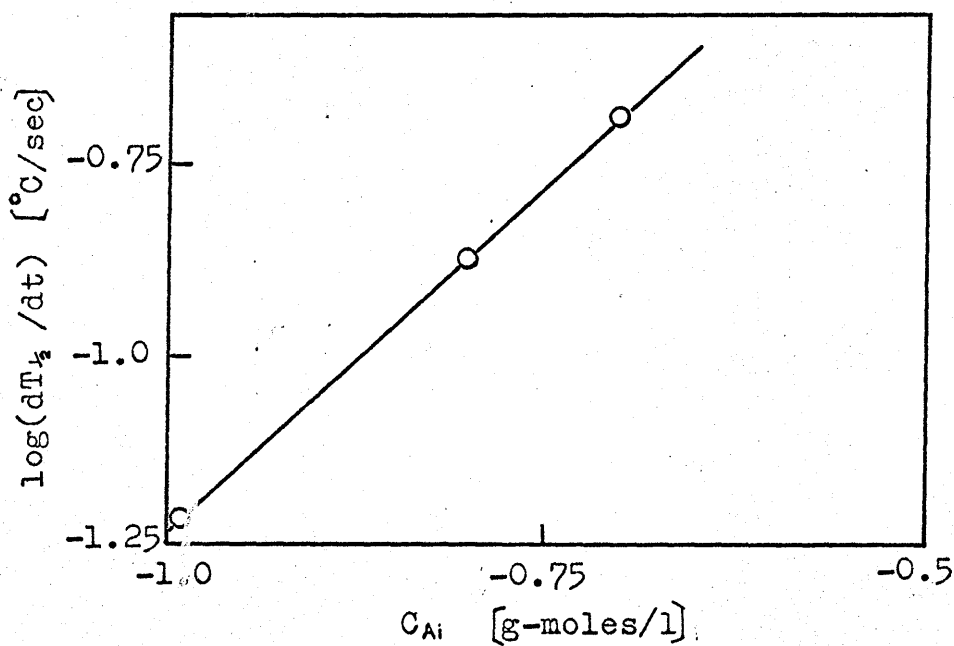
第1図 熱量計



第2図 化学量論比の測定

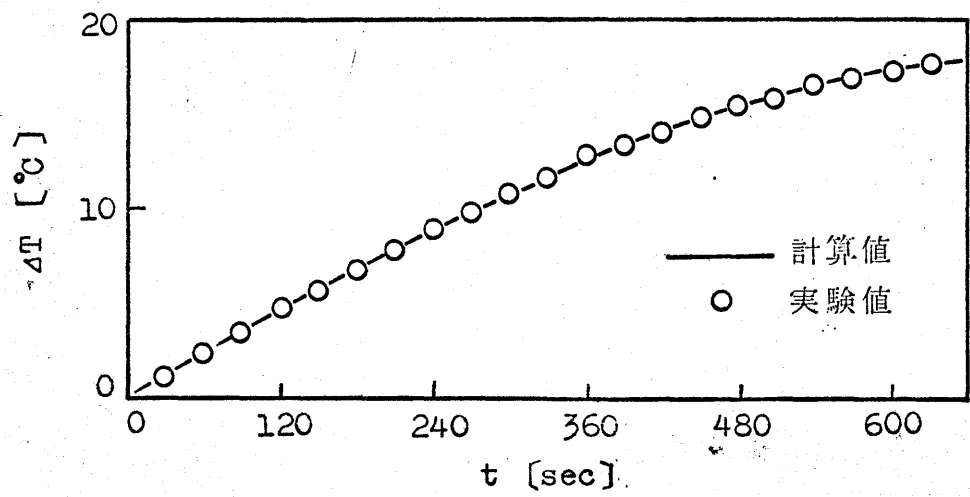


第3図 活性化エネルギーの測定

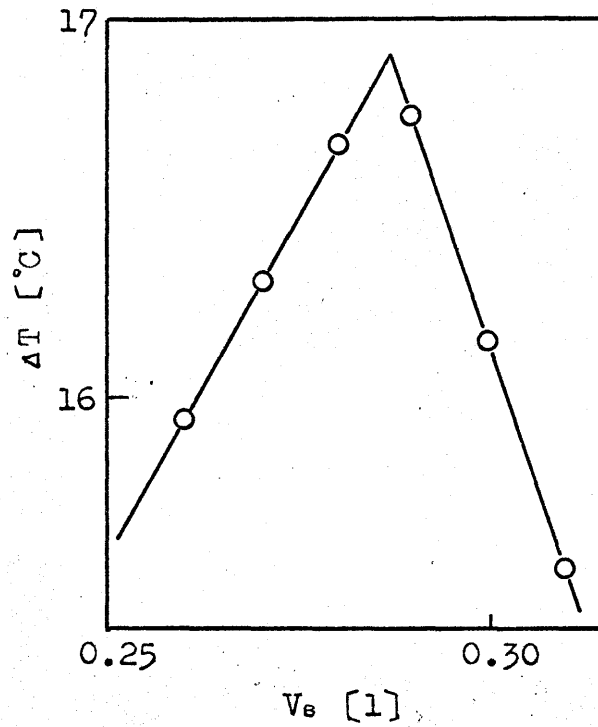


第4図 反応次数の測定

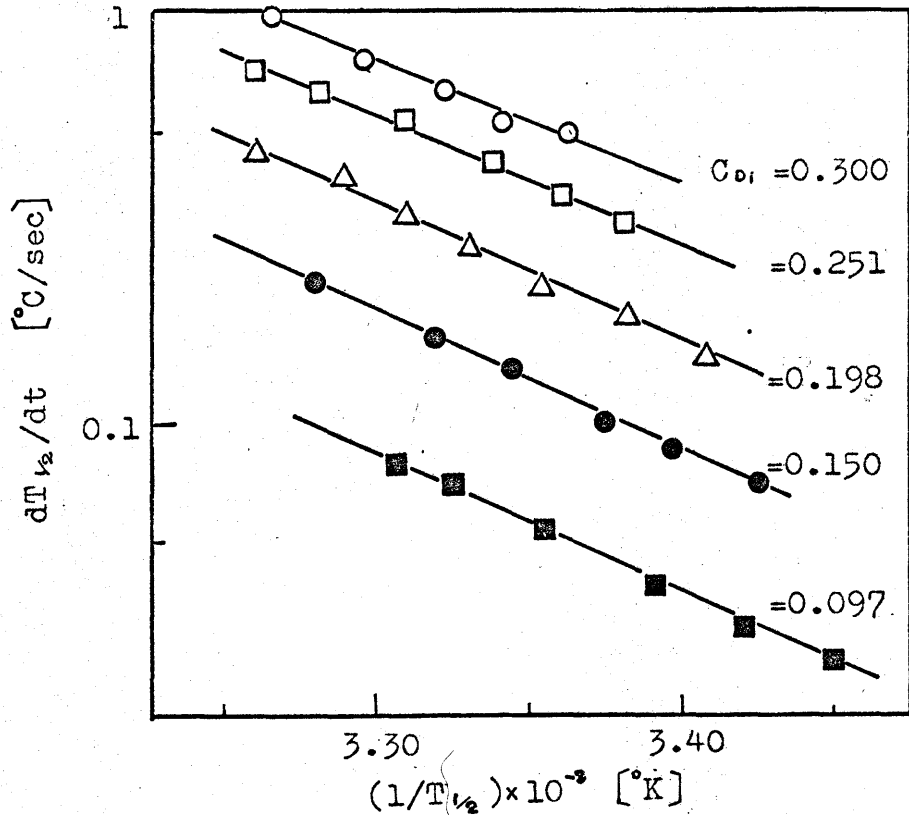




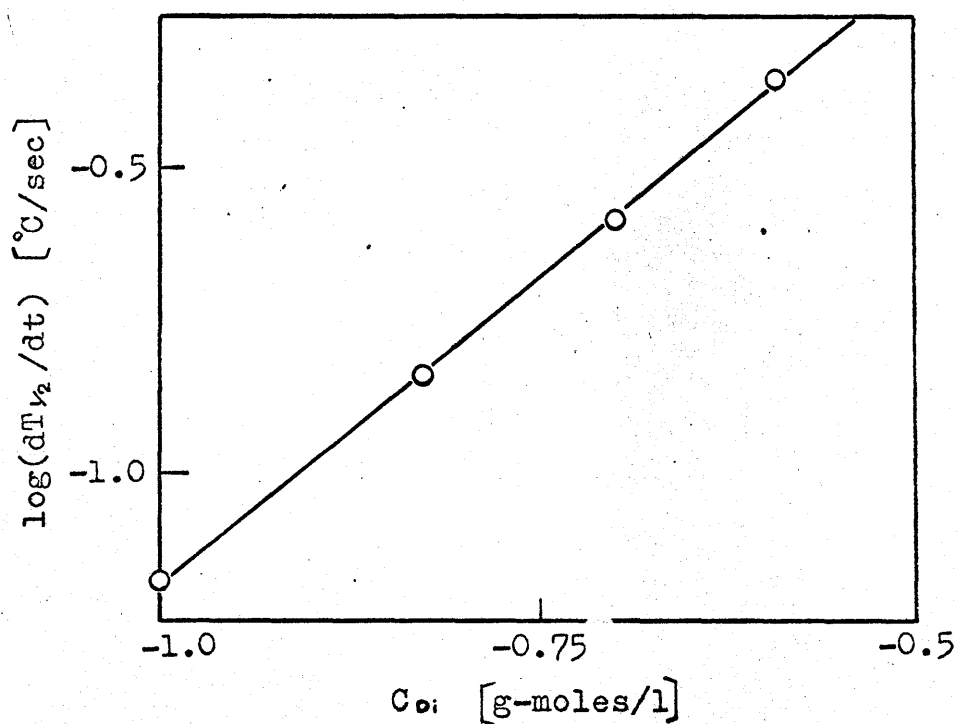
第5図 物性値の検討



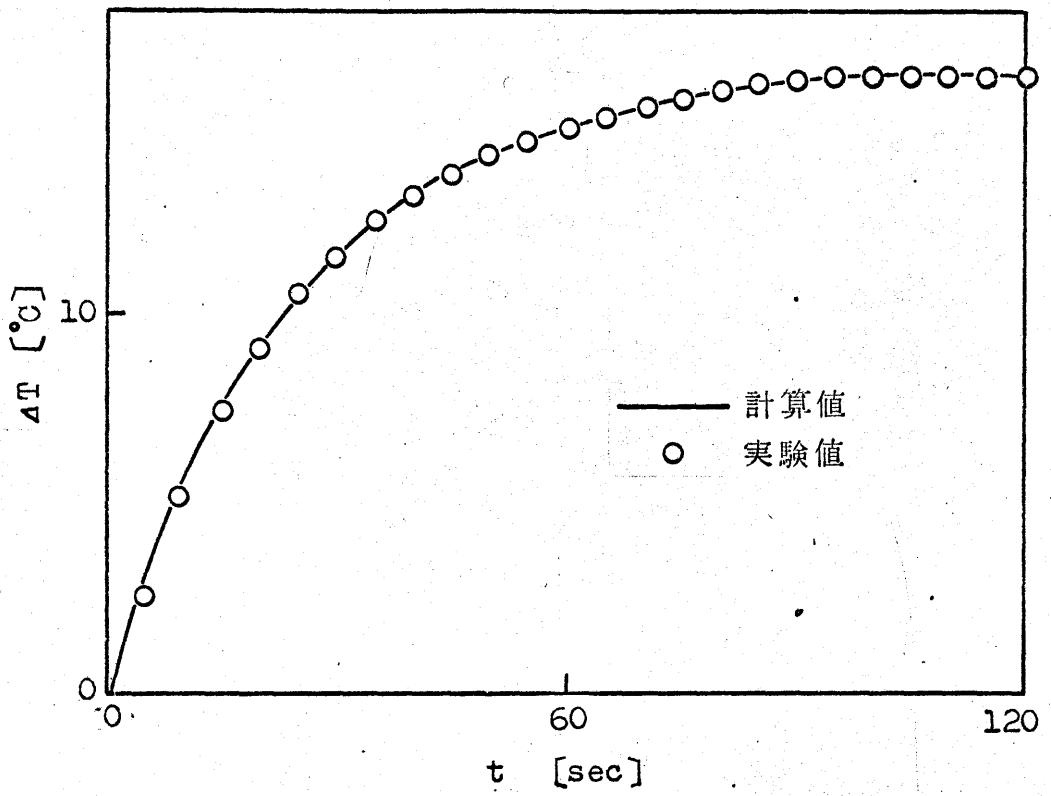
第6図 化学量論比の測定



第7図 活性化エネルギーの測定



第8図 反応次数の測定



第9図 物性値の検討

# 付 録 の 使 用 記 号

$C_A, C_B, C_D$	A成分(チオ硫酸ナトリウム), B成分(過酸化水素), D成分(亜硫酸ナトリウム)の濃度	[g-moles/l]
$C_{Ai}, C_{Bi}, C_{Di}$	A成分, B成分, D成分の初期濃度	[g-moles/l]
$C_P$	比熱	[cal/g·°C]
$E$	活性化エネルギー	[cal/g-mole]
$M_P$	デュア一瓶の熱容量	[cal/°C]
$n$	反応次数	[—]
$R$	気体定数	[cal/g-mole·°K]
$T$	温度	[°K]
$T_i$	初期温度	[°K]
$T_\infty$	反応が完了した時の温度	[°K]
$t$	時間	[sec]
$V$	反応溶液の全容積	[l]
$V_A, V_B$	A成分, B成分の溶液の容積	[l]
$Z$	n次反応速度の頻度因子	[(l/g-mole) <sup>n-1</sup> ·sec <sup>-1</sup> ]
$\alpha_S$	化学量論比	[—]
$\beta$	$= -(\Delta H)V / (V\rho C_P + M_P)$	[°C/g-mole]
$(\Delta H)$	反応熱(発熱反応の場合 $\Delta H < 0$ , 吸熱反応の場合 $\Delta H > 0$ )	[cal/g-mole]
$\rho$	密度	[g/l]

## 付 録 の 引 用 文 献

- 1 Cohen, C. & Spencer, J. : Chem. Eng. Progr. 58, 40 (1962)
- 2 高松, 沢田, 長谷川, 山口 : 化学工学協会第34年会要旨集第2分冊, P. 234 (1969)

本論文は1963年4月京都大学工学研究科修士課程に入学以来、6年間にわたって研究した結果をまとめたものである。

攪拌槽内の流動状態を広範囲のレイノルズ数について観察してその流動状態から槽内の混合過程を適確に表示し、実用上便利なモデルを提出した。次に、そのモデルの妥当性と適用性を線形反応、非線形反応について静特性および動特性の立場から実験的に検証した。しかしながら、本研究は円筒形攪拌槽における混合および反応プロセスのモデル化に関する研究であって、最適な反応操作を行なうにはどのような反応槽を用いればよいかと言うあらゆる反応槽に関する研究ではない。今後はこれらの基礎的な研究をもとにして円筒形反応槽以外に管型反応槽、その他の反応槽についても研究し、最適な反応操作を行なうにはどのような反応槽を設計し、どのように操作すればよいかと言うより定量的な研究を行ないたいと念願している。

1960年に松下電工株式会社から京都大学工学部水科 篤郎先生、高松武一郎先生のもとに研究生として派遣されて御指導を賜わり、松下電工株式会社を退職後約2年間京都大学工学部衛生工学科の職員として研究生活を継続させていただいた。さらに、1963年4月京都大学工学研究科修士課程に入学し、高松武一郎先生の御指導のもとに今日まで研究を続けることができた。

本研究を遂行するにあたり終始御鞭撻と御指導を賜わった高松武一郎先生、水科 篤郎先生、江口 弥先生そして衛生工学科の諸先生方に心から感謝申し上げたい。また長い研究生活中に常に御指導と励ましを賜わった平岡正勝先生、原田誠先生、内藤正明先生、橋本伊織先生、金沢大学工学部の長谷川猛虎先生、平井英二先生そして本研究において長時間にわたる計算、実験のために日夜御協力いただいた上田春男氏、当時金沢大学大学院学生の出雲崎昇氏、山口重信氏、現在金沢大学大学院学生の中谷武志氏、小島祥充氏、牧野正明氏に深謝の意を表する。